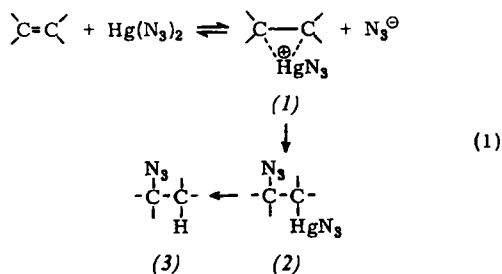


Rühren bei 50–90 °C wird die zweiphasige Mischung mit 100 ml 15-proz. Kalilauge verdünnt und mit einer Lösung von 2 g NaBH₄ in 100 ml 15-proz. Kalilauge behandelt. Die Alkylazide wurden durch Extraktion mit Äther und anschließende Destillation unter vermindertem Druck isoliert.



Die Methode eignet sich gut für die Synthese sek. oder tert. Alkylazide (3) aus Alkenen mit endständiger Doppelbindung oder aus gespannten cyclischen Alkenen (Norbornen), versagt dagegen bei den üblichen Alkenen (di- oder trisubstituiert) mit innenständiger Doppelbindung (s. Tabelle 1). Diese Alkene gehen auch keine Hydroxymercurierung ein.

Tabelle 1. Synthese von Alkylaziden aus Alkenen.

Alken	Produkt	Zeit (Std.)	Temp. (°C)	Ausb. (%)
1-Hepten	2-Heptylazid	17	50	88
1-Octen	2-Octylazid	24	30	55
3,3-Dimethyl-1-buten	3,3-Dimethyl-2-buty lazid	43	80	61
2-Methyl-1-hepten	2-Methyl-2-heptylazid	40	90	50
Methylen-cyclohexan	1-Methyl-1-cyclohexylazid	68	90	60
Norbornen	exo-2-Norbornylazid	16	50	75
Cyclohexen	Cyclohexylazid	68	90	4
Methylcyclohexen	—	40	90	< 1
Styrol	—	40	90	< 1

Die beobachtete Abstufung der Reaktivität entspricht der bekannten Abstufung der Stabilitätskonstanten der Alken-Silber(I)-Verbindungen^[4] und legt einen Ablauf der Reaktion nach Gl. (1) nahe. Es stellt sich schnell ein Gleichgewicht zu einem Ion (1) ein, das mit dem Azid-Ion langsam in (2) übergeht. Der bemerkenswerte Erfolg, mit dem das Azid-Ion mit Wasser konkurriert, spricht ebenfalls für das Auftreten des Ions (1) als Zwischenprodukt, da $k_{\text{N}_3^-}/k_{\text{H}_2\text{O}}$ bekanntlich mit wachsender Delokalisierung eines Kations stark zunimmt.

Eingegangen am 28. November 1968 [Z 909]

[*] Prof. Dr. C. H. Heathcock
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, Calif. 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Alfred P. Sloan Foundation unterstützt.

[1] a) J. Chatt, Chem. Rev. 48, 7 (1951); b) N. S. Zefirov, Russ. Chem. Rev. (Engl. Übersetzung von Usp. Chim.) 34, 527 (1965).

[2] H. C. Brown u. P. Gehagen, J. Amer. chem. Soc. 89, 1522 (1967).

[3] Vorsicht! Festes Hg(N₃)₂ ist licht- und schlagempfindlich. Das Salz ist unlöslich in Wasser, löst sich aber schnell in 50-proz. wäßrigem Tetrahydrofuran. Nach unseren Beobachtungen lassen sich derartige Lösungen gefahrlos handhaben.

[4] S. Winstein u. H. J. Lucas, J. Amer. chem. Soc. 60, 836 (1938).

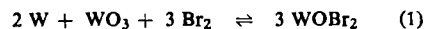
[5] R. A. Snee, J. V. Carter u. P. S. Kay, J. Amer. chem. Soc. 88, 2594 (1966).

Wolfram(IV)-oxidbromid, WOBr₂

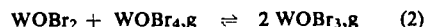
Von J. Tillack und Renate Kaiser^[*]

Im Rahmen von Untersuchungen über das Reaktionsgeschehen in Halogenglühlampen gelang uns nach der Synthese des WOBr₃^[1] nunmehr auch die des bisher unbekannten WOBr₂.

Wolfram, Wolframtrioxid und Brom (Molverhältnis 2:1:3) wurden in einem evakuierten, zugeschmolzenen Rohr (Länge 180 mm, Ø 25 mm) so in ein Temperaturgefälle von 450/ca. 40 °C gebracht, daß sich das W/WO₃-Gemenge in der heißen und das Brom in der kalten Hälfte des leicht geneigten Rohres befanden. Nach etwa 30 min hatte sich praktisch das gesamte Brom mit einem Teil der Reaktionspartner zu höheren Wolframbromiden und -oxidbromiden umgesetzt, so daß die Symproportionierung zu WOBr₂ ohne Explosionsgefahr in einem Temperaturgefälle von 580/450 °C vorgenommen werden konnte.



Das in der heißeren Zone entstehende WOBr₂ schied sich nach einem chemischen Transport^[2] — vermutlich nach Gl. (2) — in der weniger heißen Rohrhälfte (450 °C) in Form wohlkristallisierter, grauschwarz glänzender Nadeln ab.



Ein kleiner Bromüberschuß (3–5 mg pro ml Rohrvolumen mehr Brom als stöchiometrisch notwendig) verhinderte die Dissoziation des abgeschiedenen WOBr₂. Bei einem stöchiometrischen Ansatz von 20 mg-Atom Wolfram, 10 mmol WO₃ und 30 mmol Brom wurden auf diese Weise 10,2 g WOBr₂ erhalten (Ausbeute ca. 95%; zur Analytik vgl. [1, 3]).

Wegen der Reversibilität der Reaktion können auch Wolfram und Sauerstoff oder WO₂ mit Brom zu WOBr₂ umgesetzt werden.

Aus der hier beschriebenen Rohrfüllung entstand im Temperaturgefälle 550/470 °C wiederholt bei 470 °C auch eine größere Menge einer stumpfen, blauschwarzen Substanz der ungefähren Zusammensetzung W₂O₃Br₃, die sich in ihrem chemischen Verhalten und ihrem Röntgenbild vom WOBr₂ deutlich unterschied, bisher jedoch nicht näher untersucht wurde.

Beim trockenen Erhitzen von WOBr₂ im Reagensglas bilden sich gelbbraune Dämpfe von WO₂Br₂ und wenig Br₂ sowie WO₃ als Rückstand.

Mit Wasser und verdünnten oder konzentrierten Säuren (HCl, H₂SO₄, CH₃COOH) beobachtet man bei Raumtemperatur keine Reaktion; beim Erhitzen bis zum Sieden zeigen Wasser, konzentrierte Salzsäure und verdünnte Essigsäure nur eine leichte Blaufärbung, während konzentrierte Schwefel- und Salpetersäure WOBr₂ zersetzen.

Weder kalte noch heiße Ammoniaklösungen greifen die Verbindung an. Mit 2 M NaOH dagegen entsteht ein schwarzbrauner, voluminöser Niederschlag, der nicht untersucht wurde. Bei Zusatz von ca. 3% H₂O₂ erhält man in beiden Fällen klare, gelbliche Lösungen.

WOBr₂ entfärbt schwefelsaure KMnO₄-Lösung schon bei Raumtemperatur. Organischen Lösungsmitteln, z. B. Äthanol, Aceton, Toluol, Dichlorbenzol oder Trichloräthylen, gegenüber bleibt es unverändert.

Zur röntgenographischen Charakterisierung von WOBr₂ geben wir die d-Werte und in Klammern die geschätzten Intensitäten der ersten Reflexe bis $\theta = 38^\circ$ an: 7,31 (3); 6,55 (8);

[*] Dr. J. Tillack und Renate Kaiser
Philips Zentrallaboratorium GmbH
Laboratorium Aachen
51 Aachen, Postfach 450

3,63 (10); 2,68 (8); 2,36 (4); 2,22 (1); 2,19 (1); 2,08 (2); 2,00 (7); 1,89 (5); 1,71 (1); 1,68 (2); 1,64 (1); 1,55 (5); 1,43 (1); 1,26 (2).

Die pyknometrisch bestimmte Dichte bei $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ in Toluol beträgt $6,13\text{ g/cm}^3$.

Eingegangen am 28. November 1968 [Z 927]

[1] J. Tillack u. R. Kaiser, Angew. Chem. 80, 286 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 294 (1968).

[2] H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

[3] H. Schäfer u. K. D. Dohmann, Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 (1959); J. Tillack, Z. analyt. Chem. 239, 81 (1968).

Optisch aktives 2-Methylazaferrocen^[**]

Von K. Bauer, H. Falk und K. Schlögl^[*]

Unsymmetrisch disubstituierte Metallocene gehören der Punktgruppe C_1 an, sind daher chiral und können in optisch aktiver Form erhalten werden^[1]. Diese Symmetriebedingung gilt auch für homoannular monosubstituierte Azaferrocene, die somit gleichfalls in Antipoden spaltbar sein sollten. Dies ließ sich jetzt am 2-Methylazaferrocen (1) beweisen.



(-)-(2R)-(1)

Racemisches (1) wurde aus dem K-Salz von 2-Methylpyrrol und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ in Dioxan mit 45% Ausbeute als Öl erhalten^[2]. Elementaranalyse, NMR-Spektrum [CDCl_3 , Methylprotonen bei $\delta = 2,32$, Ringprotonen bei 5,34 (1H), 4,50 (2H) und 4,22 (5H)] und Massenspektrum^[3] [$m/e = 201$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{FeN}^+$), 186 ($\text{M}-\text{CH}_3$), 135 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{FeN}^+$), 121 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$) und 80 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$)] beweisen die Struktur (1).

Bei der Umsetzung von (1) mit der äquimolaren Menge (-)-6,6'-Dinitrodiphenylsäure in Äthanol fiel ein amorpher Niederschlag aus; Zusatz von Petroläther zur Mutterlauge ergab ein kristallines, ziemlich instabiles Salz, das zweimal aus Aceton umkristallisiert wurde. Daraus ließ sich linksdrehendes (1) gewinnen: $[\alpha]_D^{20} = -62^\circ$ ($c = 0,04$, Cyclohexan)^[4], $\text{Fp} = 42-52^\circ\text{C}$; aus der Mutterlauge der Salzkristallisation erhielt man (+)-(1), $[\alpha]_D^{20} = +33^\circ$.

ORD, CD und UV-Spektrum von (-)-(1) sind in Abbildung 1 wiedergegeben. In 0,1 N Salzsäure oder bei Zusatz von BF_3

oder $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ werden bei unveränderter Drehungsrichtung und ziemlich konstanter Lage der Cotton-Effekte die $\Delta\epsilon$ -Werte erhöht: (1) in Äther, $-0,15$ (515 nm) und $+0,15$ (445 nm); (1) in 0,1 N HCl, $-0,19$ (496 nm) und $+0,20$ (421 nm); (1) $\cdot \text{BF}_3$ in Äther, $-0,31$ (500 nm) und $+0,32$ (435 nm) (vgl. Abb. 1).

Die ORD-Kurve von (1) entspricht weitgehend jener von α -Äthynyl- bzw. α -Cyan-methylferrocen (2) bzw. (3)^[5], also Verbindungen, in denen gleichfalls keine Konformationsbeiträge (von Substituenten) zur optischen Aktivität möglich sind (vgl. [1]).

Diese Analogie zusammen mit der Tatsache, daß Salzbildung (Protonierung oder BF_3 -Addukt) die Aktivität der „Metallocenbande“ bei etwa 430 nm erhöht, spricht dafür, daß der Ringstickstoff gegenüber Methyl hinsichtlich der Störung des Metallocenchromophors ebenso dominiert^[6] wie $\text{C}\equiv\text{CH}$ oder $\text{C}\equiv\text{N}$ in (2) bzw. (3).

Demnach scheint die Annahme berechtigt, daß in (-)-(1), (-)-(2) und (-)-(3) mit jeweils positiven Cotton-Effekten um 440 nm identische Chiralitäten vorliegen, und somit (-)-(1) [in Analogie zu (-)-(2), (-)-(3) und (+)-Methylferrocen- α -carbonsäure]^[5] die gezeigte absolute Konfiguration (2R)^[1] besitzt.

Eingegangen am 9. Dezember 1968 [Z 910]

[*] Prof. Dr. K. Schlögl, Dr. H. Falk und cand. chem. K. Bauer Organisch-chemisches Institut der Universität A-1090 Wien (Österreich), Währingerstraße 38

[**] Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

[1] K. Schlögl, Fortschr. chem. Forsch. 6, 479 (1966); Topics in Stereochemistry. Interscience, New York 1967, Bd. 1, S. 39.

[2] Zur Synthese von Azaferrocen und Dimethylderivaten in Benzol vgl. K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi u. W. H. Stubbs, J. organometallic Chem. 1, 471 (1964). Verwendung von Dioxan erhöht auch beim Azaferrocen die Ausbeute von 22 auf 36%.

[3] Dr. G. Schaden und Dr. H. Egger danken wir für die Aufnahme bzw. Interpretation des Massenspektrums. Zum Massenspektrum von Azaferrocen vgl. F. Seel u. V. Sperber, J. organometallic Chem. 14, 405 (1968).

[4] Die optische Reinheit von (1) ist damit nicht bekannt. Eine vorsichtige Schätzung (30–40%) scheint aufgrund eines Vergleiches der $\Delta\epsilon$ -Werte um 430 nm (Metallocenbande) [1] von (1) und solchen Verbindungen möglich, die wie (2), (3) oder Methylferrocen- α -carbonsäure hinsichtlich der Ursache der optischen Aktivität ähnlich sind.

[5] G. Haller u. K. Schlögl, Mh. Chem. 98, 603 (1967).

[6] Die $\Delta\epsilon$ -Werte von (1) und seinen Salzen sind den (Mol)refraktionen von N_{arom} , NH^+ und $\text{N} \cdot \text{BF}_3$ annähernd linear proportional; das Dipolmoment von Azaferrocen in Cyclohexan beträgt $2,06 \pm 0,05\text{ D}$ (eigene Messung).

Sind β -Diketon-Metallkomplexe aromatisch?^[1]

Von M. Kuhr und H. Musso^[*]

Den Metallchelaten von β -Diketonen wird seit langem eine benzoide Resonanz $\text{A} \leftrightarrow \text{A}'$ ^[2] und damit ein gewisser aromatischer oder quasi-aromatischer Charakter zugesprochen^[3]. Zahlreiche Versuche, diese Eigenschaft wie beim Benzol aus der Lage des NMR-Signals für am Chelatring in dessen

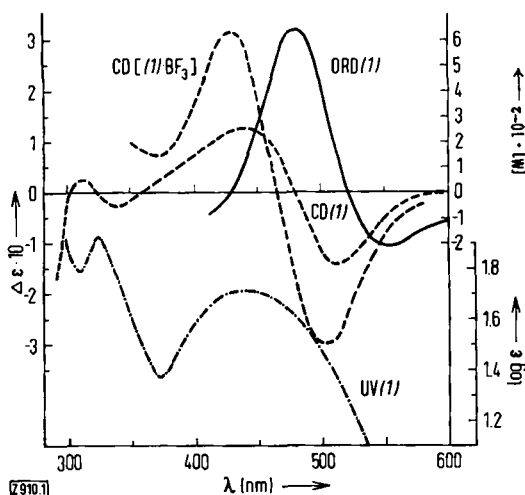
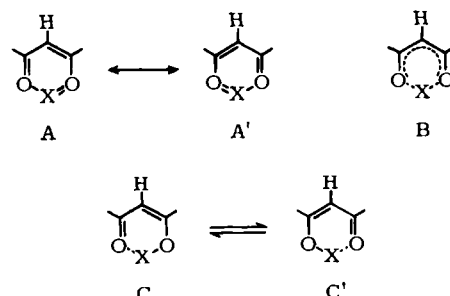


Abb. 1. ORD, CD und UV-Spektrum von (1) in Cyclohexan, CD von (1) $\cdot \text{BF}_3$ in Äther.