

Abb. 1. Bindungslängen (Å) und -winkel (Grad, kleine Ziffern) im Tricarbonyleisen-Komplex des 1-Isopropoxycarbonyl-1,2-diazepins.

Oberer Teil: Projektion auf die Ebene durch C(14), C(16), C(18) der Carbonylgruppen. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen C(12) und C(13) sind weggelassen.

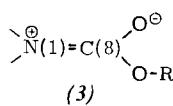
Unterer Teil: Projektion in Richtung C(4)–C(7) senkrecht zur oberen Projektion. Alle Wasserstoffatome sind weggelassen.

Die Standardabweichungen betragen 0.01 Å außer für C–H (0.1 Å). Maßstab in Å.

teten Reflexe mit $F_c > F_{\min}$ berücksichtigt werden). Die anomale Dispersion der Eisenatome wurde berücksichtigt.

Die daraus resultierenden Abstände und Winkel sind in Abb. 1 angegeben. Die Tricarbonyleisen-Gruppe ist nicht an die Iminbindung N(2)–C(3), sondern an die Butadienegruppe des Ringes [C(4) bis C(7)] gebunden und zwar so, daß C(4) und C(7) teilweise sp^3 -Charakter haben. Entsprechend sind H(4) und H(7) um 0.5 Å aus den Ebenen C(3)–C(4)–C(5) bzw. C(6)–C(7)–N(1) herausgerückt, und zwar weg vom Eisenatom.

Die Atome 1 bis 11 außer 5 und 6 liegen nahezu in einer Ebene. Entlang der Linie C(4) bis C(7) ist der Diazepin-Ring um 40° geknickt. Das Eisenatom ist fünffach koordiniert (tetragonale Pyramide). Es ist um 0.25 Å aus der Ebene C(4)–C(7)–C(14)–C(16) herausgerückt in Richtung auf die Pyramiden spitze C(18). Trotz des kurzen Abstandes von 2.04 Å scheinen C(5) und C(6) nur schwach an das Eisenatom gebunden zu sein. Die Iminbindung N(2)–C(3) ist mit 1.28 Å sehr kurz, was für eine isolierte Doppelbindung spricht.



[*] Dr. R. Allmann
Mineralogisches Institut der Universität
3550 Marburg/Lahn, Deutschhausstr. 10

[1] J. Streith u. J. M. Cassal, Angew. Chem. 80, 117 (1968);
Angew. Chem. internat. Edit. 7, 129 (1968); Tetrahedron Lett.
1968, 4541; Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 2175

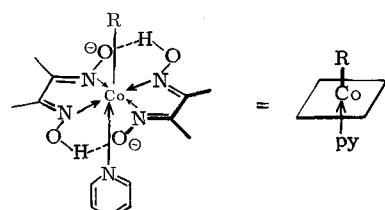
Verglichen mit den Verhältnissen in ähnlichen Estergruppen sollte O(10) um 0.03 Å näher an C(11) liegen, da C(8)–O(10) mit 1.32 Å zu kurz und O(10)–C(11) mit 1.47 Å zu lang ist (beide um ca. 0.03 Å). Die Bindung N(1)–C(8) (1.40 Å) entspricht einer Einfachbindung, d.h. die Grenzform (3) ist nur wenig am mesomeren Zustand beteiligt.

Eingegangen am 9. Oktober 1970 [Z 297]

Solvolyse von σ -2-Acetoxyalkyl-bis(biacetyl-dioximato)-pyridin-kobalt; Hinweis auf einen neuartigen intermediären Olefin-Komplex [**]

Von B. T. Golding, H. L. Holland, U. Horn und
S. Sakrikar [*]

Schrauzer und Windgassen^[1] beobachteten, daß Bis(biacetyl-dioximato)- σ -2-hydroxyäthyl-pyridin-kobalt (1a) sich in wässriger Salzsäure schnell in Äthylen und die Chlorverbindung (2a) zersetzt.



(1a), R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(1b), R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$

(1c), R = $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_3$

(1d), R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

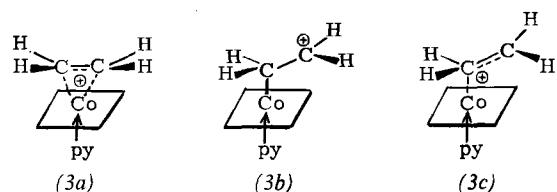
(1e), R = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

(1f), R = $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_3$

(1g), R = $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

(2a), R = Cl

(2b), R = OH



Wir haben die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß der symmetrische π -Komplex (3a) oder die unsymmetrische Spezies (3b) oder (3c) als Zwischenstufe dieser Reaktion auftreten könnte^[2,3], und daß auch andere Derivate von (1) über (3) solvolyzierbar sind^[5], ähnlich bekannten^[6] schnellen Solvolysereaktionen gewisser an Übergangsmetalle gebundener Liganden.

Wir haben gefunden, daß σ -2-Acetoxyäthyl- (1b) und σ -2-Acetoxypropyl-bis(biacetyl-dioximato)-pyridin-kobalt (1c)^[7,8] außerordentlich leicht solvolyziert werden. Ihre Hydrolyse, Methanolyse und Äthanolyse verläuft bei 25 °C mit Halbwertszeiten von wenigen Stunden. Die in hohen Ausbeuten isolierten Hydrolyseprodukte wurden als Alkohole [z. B. (1a) aus (1b)] identifiziert. Bei der Alkoholyse entstehen signifikant Äther. So ergab die Methanolyse von (1b) den Methyläther (1d)^[8], und die Äthanolyse von (1b) führte zu (1e), das durch Vergleich mit einer unabhängig synthetisierten Probe identifiziert wurde^[11].

Die Solvolyse von (1b) in wasserfreiem Äthanol zu (1e) bei 25 °C ist von erster Ordnung^[9] [$k = 4.37 \pm 0.06 \cdot 10^{-3}$

s^{-1} , $E_a = 19.9 \pm 1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -18.2 \pm 4.2 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die Äthanolyse von (1c) zu (1f)^[8] verläuft 20-mal schneller. Diese Werte wurden mit den Daten anderer Acetate verglichen^[10]: (1b) und (1c) sind demnach bei der Solvolyse ähnlich reaktiv wie Tritylacetat!

Außerdem erhielten wir bei der Solvolyse von (1b) in propen-gesättigtem Äthanol und von (1c) in äthylen-gesättigtem Äthanol keine Überkreuzungsprodukte [z. B. (1e) aus (1c)], was einen Fragmentierungs-Rekombinations-Mechanismus ausschließt. Die σ -Vinylverbindung scheidet als Zwischenstufe aus, weil die Alkoholyse von (1b) in [D₄]-Methanol nur zu (1d) mit Deuterium in der Methoxygruppe der Seitenkette führte.

Diese Ergebnisse sind im Einklang mit einem Mechanismus, bei dem die Ionisierung von (1b) zu (3) und von (1c) zu methyl-substituiertem (3) geschwindigkeitsbestimmend ist;

[*] Dr. B. T. Golding, H. L. Holland, Dr. U. Horn und S. Sakrikar
School of Molecular Sciences, University of Warwick
Coventry CV4 7AL (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council durch ein M.-Sc.-Stipendium für H.L.H., vom Schweizerischen Nationalfonds durch eine Postdoctoral Fellowship nach dem Europäischen Austauschprogramm für U. H. und vom British Council, vom Apte Educational Trust und vom Dorabji Tata Trust durch Stipendien für S. S. unterstützt.

[1] G. N. Schrauzer u. R. J. Windgassen, J. Amer. chem. Soc. 89, 143 (1967); G. N. Schrauzer, Accounts Chem. Res. 1, 97 (1968).

[2] Die Möglichkeit der Existenz von Alken-cobalamin-Komplexen diskutierte M. L. H. Green in G. E. Coates, M. L. H. Green u. K. Wade: Organometallic Compounds. Methuen, London 1968, Bd. 2, S. 249, im Zusammenhang mit der analogen Zersetzung von 2-Hydroxyäthyl-cobalamin durch Säure.

[3] Die postulierten Verbindungen (3a), (3b) und (3c) sind neuartige Olefin-Komplexe, in denen ein Alken an ein Metall (Co^{III}) gebunden ist, das sich in einem vermutlich nahezu planar bleibenden Ligandensystem befindet. Die Bindung zwischen Alken und Kobalt in (3a) kann nach dem Chatt-Duncanson-Modell verstanden werden [4a]. (3b) ist als primäres Carboniumion wiedergegeben, von dem allerdings vermutet wird, daß es sich durch Wechselwirkung mit benachbarten Orbitalen (besetzten d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen von Co und/oder bindenden π -Niveaus von Biacetylidoxim) stabilisiert. (3c) basiert auf dem Konzept der σ - π -Hyperkonjugation [4b,c], d.h. das Carboniumionenzentrum wird nur durch Wechselwirkung mit der Co-C-1- σ -Bindung stabilisiert, und das Co-Atom nähert sich nicht notwendig dem C-Atom mit Elektronenmangel wie in (3a) und möglicherweise in (3b).

[4] a) E. O. Fischer u. H. Werner: Metal π -Complexes. Elsevier, Amsterdam 1966, Bd. 1, Kap. III; b) T. G. Traylor u. J. C. Ware, J. Amer. chem. Soc. 89, 2304 (1967); c) W. Hanstein, H. J. Berwin u. T. G. Traylor, ibid. 92, 829 (1970).

[5] (3a), (3b) und (3c) werden ab jetzt als (3) zusammengefaßt.

[6] G. Gokel, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, E. Ruch u. I. Ugi, Angew. Chem. 82, 77 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 64 (1970), und dort zit. Lit.; R. S. Bly u. R. L. Veazey, J. Amer. chem. Soc. 91, 4221 (1969), und dort zit. Lit.

[7] (1b) und (1c) wurden durch Acetylierung von (1a) bzw. (1g) dargestellt (Essigsäureanhydrid/Pyridin/Raumtemperatur/36 Std.).

[8] Alle neuen Verbindungen gaben zufriedenstellende C-, H- und N-Werte bei der Verbrennungsanalyse sowie erwartungsgemäße Spektren.

[9] Die Reaktionen wurden im geschlossenen, thermostatisierten Gefäß im Dunkeln durchgeführt. Ihr Ausmaß wurde NMR-spektroskopisch an aliquoten Anteilen ermittelt.

[10] Vgl. E. A. Hill u. J. H. Richards, J. Amer. chem. Soc. 83, 3840 (1961).

[11] G. N. Schrauzer u. R. J. Windgassen, J. Amer. chem. Soc. 89, 1999 (1967).

[12] W. Kitching, Organomet. Chem. Rev. 3, 61 (1968), und dort zit. Lit.

[13] M. M. Kreevoy u. G. B. Boden, J. org. Chemistry 27, 4539 (1962).

[14] J. Halpern u. H. B. Tinker, J. Amer. chem. Soc. 89, 6427 (1967).

anschließend wird (3) durch das Lösungsmittel abgefangen. In kleinen Mengen erhält man entalkylierte Produkte [z. B. (2b) bei der Hydrolyse], sehr wahrscheinlich durch Äthylenabspaltung aus (3), wobei nun das koordinativ ungesättigte Co^{III} mit dem Lösungsmittel reagiert. Ähnlich verläuft die Zersetzung von (1a) in Gegenwart von Säure, außer daß hier die Reaktion gleichgewichtsbestimmt ist und nur Verbindungen vom Typ (2) ergibt. Die beträchtliche negative Aktivierungsentropie bei der Äthanolyse von (1b) legt nahe, daß in (3) die Rotation um die C-C-Bindung in der CH_2-CH_2 -Gruppe behindert ist, wie es für jede der Strukturen (3) erwartet werden muß.

Ein weiterer Hinweis, daß methylsubstituiertes (3) als Zwischenstufe fungiert, ergab sich bei der Hydrolyse von (1c) in Dioxan/Wasser (1:1) in Gegenwart von NaBH₄ (3 Äquivalente, ca. 5 °C, 90 min). Außer dem Alkohol (1g) und Produkten der reduktiven Spaltung der Co-C-Bindung entstanden 10 % des σ -Propylderivats (identifiziert durch Vergleich mit einer durch die Standardprozedur erhaltenen Probe^[11]).

Die saure Zersetzung von (1a)^[11] ähnelt der säurekatalysierten Desoxymercurierung von 2-Hydroxyalkylquecksilber(II)-Derivaten^[12], während die Solvolyse von (1b) und (1c) an die neutrale Solvolyse von 2-Acetoxyäthylquecksilberjodid erinnert^[13]. Bei den Reaktionen der Hg-Verbindungen hat man seit langem einen π -Komplex von Hg^{II} mit Alkenen (Mercurinium-Ion)^[12] als Zwischenstufe angenommen; die Rolle und die Natur dieser Spezies sind aber noch unklar^[14,4c]. (3a) entspricht einem solchen symmetrischen Mercurinium-Ion. Bei unserem System ist allerdings die Äthylenabspaltung aus (3) langsamer als sein Abspangen durch das Lösungsmittel, während bei der Desoxymercurierung das kinetische Verhältnis umgekehrt ist.

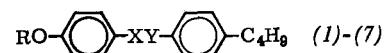
Eingegangen am 8. September 1970 [Z 298]

Flüssig-kristalline Phasen mit besonders niedrigem Erstarrungspunkt

Von Hans Kelker, Bruno Scheurle, Rolf Hatz und Werner Bartsch [*]

In Fortsetzung früherer Arbeiten^[1,2] zur Synthese niedrig schmelzender nematogener Substanzen wie (1) und (2) stellen wir neue Azo- und Azoxyverbindungen her (s. Tabelle).

Wir wählten Azoverbindungen, um Substanzen mit niedrigem Schmelzpunkt und ohne mittelständigen Dipol für optische und elektro-optische Versuche zu erhalten, und Azoxyverbindungen, um solche mit relativ hohem permanentem Moment verfügbar zu haben. Die in der Tabelle



Verb.	R	XY	F _p (°C)	Klärpunkt (°C), fl.-krist. Verhalten
(1)	CH ₃	CH=N	22	47–48 (nemat.) [a] [2]
(2)	C ₂ H ₅	CH=N	37	80 (nemat.) [2]
(3)	CH ₃	N=N	32	42 (nemat.)
(4)	C ₂ H ₅	N=N	48	81 (nemat.)
(5)	CH ₃	N(O)=N	43	71 (nemat.) [b]
(6)	CH ₃	N=N(O)	41	69 (nemat.) [b]
(7)	H	N=N	82	— (isotrop)

[a] Dieser Wert gilt für extrem gereinigtes (1), z. B. durch Elektrodialyse [3]. Der in [2] angegebene Wert ist zu korrigieren.

[b] Die Schmelz- und Klärpunkte von (5) und (6) wurden mit chromatographisch isolierten Substanzen (je ca. 30 mg) erhalten. Da der Mischklärpunkt dieser Fraktionen zu 69–70 °C ermittelt wurde, das reine Isomerengemisch vor der Trennung jedoch einen höheren Klärpunkt (75–76 °C) zeigte, ist anzunehmen, daß auch die Klärpunkte der reinen Komponenten bei Aufarbeitung großer Substanzmengen den Wert von 75–76 °C erreichen.