

B die Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppierung noch eindeutig als Elektronendonator wirkt. Von den beiden entarteten anti-bindenden Orbitalen des Benzols wird deshalb in (1)[⊖] und (2)[⊖] — wie auch in den Radikalanionen mono- und *para*-disubstituierter Alkylderivate — das symmetrische

$$\Psi_{a^+} = 0.577 (\Phi_1 + \Phi_4) - 0.289 (\Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_5 + \Phi_6)$$

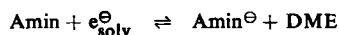
stärker destabilisiert als das antisymmetrische

$$\Psi_{a^-} = 0.500 (\Phi_2 - \Phi_3 + \Phi_5 - \Phi_6)$$

In (1)[⊖] und (2)[⊖] besetzt somit das ungepaarte Elektron das Orbital Ψ_{a^-} , was dadurch zum Ausdruck kommt, daß sich die π -Spinpopulation nahezu ausschließlich auf die vier Zentren 2, 3, 5 und 6 verteilt.

Die Kopplungskonstanten für die beiden Paare äquivalenter Ringprotonen in (1)[⊖] betragen $a_{H'}$ = 5.7 ± 0.1 und $a_{H''}$ = 5.1 ± 0.1 Gauß. Für die vier äquivalenten Ringprotonen in (2)[⊖] wurde die Kopplungskonstante a_H = 5.43 ± 0.05 Gauß gemessen. Diese Werte sind mit den entsprechenden Meßdaten der Radikalanionen des Toluols ($a_{H'}$ = 5.45 und $a_{H''}$ = 5.12 Gauß) bzw. des *p*-Xylols (a_H = 5.34 Gauß) vergleichbar^[4]. Verwendet man zur Interpretation der Kopplungskonstanten der Ringprotonen in (1)[⊖] ein ähnliches HMO-Modell wie für das Toluol-Radikalanion, so läßt sich $a_{H'}$ den Ringprotonen an den Zentren 3, 5 und $a_{H''}$ denen an den Zentren 2, 6 zuordnen. Die Kopplungskonstanten der ¹⁴N-Kerne in (1)[⊖] und (2)[⊖] sowie des *p*-Protons in (1)[⊖] konnten nicht direkt gemessen werden, da die nicht aufgelöste geringe Aufspaltung durch die großen Sätze äquivalenter Trimethylsilylprotonen eine zusätzliche Linienverbreiterung bedingt. Aus den beobachteten Breiten der Komponenten, 0.6 für (1)[⊖] und 0.8 Gauß für (2)[⊖], lassen sich diese Kopplungskonstanten nur näherungsweise angeben: $a_{H(4)}$ und a_N ≤ 0.5 Gauß; $a_H(\text{Si}-\text{CH}_3)$ ≤ 0.1 Gauß.

Der Elektronendonoreffekt von Bis(trimethylsilyl)amino-Substituenten wird auch durch die Beobachtung bestätigt, daß unter den gleichen Bedingungen im Spektrum von (2)[⊖] (Abb. 1b), nicht aber in dem von (1)[⊖] (Abb. 1a), das Signal des solvatisierten Elektrons auftritt. Das Gleichgewicht^[5]



muß demzufolge für die disubstituierte Verbindung (2) weniger stark nach rechts verschoben sein als für die monosubstituierte (1).

Eingegangen am 5. August 1969 [Z 74]

[*] Prof. Dr. F. Gerson und Dr. U. Krynitz
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)
Prof. Dr. H. Bock
Institut für anorganische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7-9

[1] Zugleich 19. Mitteilung über d-Orbitaleffekte in silicium-substituierten π -Elektronensystemen. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 4651) unterstützt. — 18. Mitteilung: H. Alt, E. R. Franke u. H. Bock, *Angew. Chem.* 81, 538 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 525 (1969).

[2] C. G. Pitt u. M. S. Fowler, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6792 (1967).

[3] U. Krynitz, Dissertation, Universität München 1969; H. Bock u. U. Krynitz, noch unveröffentlicht.

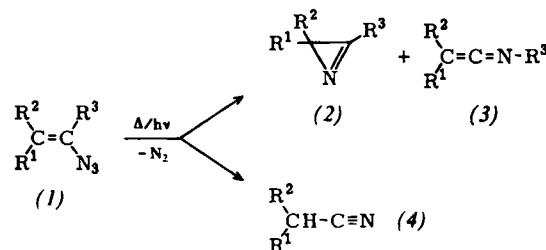
[4] A. Carrington, *Quart. Rev. (Chem. Soc., London)* 17, 67 (1963); J. R. Bolton u. A. Carrington, *Molecular Physics* 4, 497 (1961).

[5] F. Gerson, E. Heilbronner u. J. Heinzer, *Tetrahedron Letters* 1966, 2095.

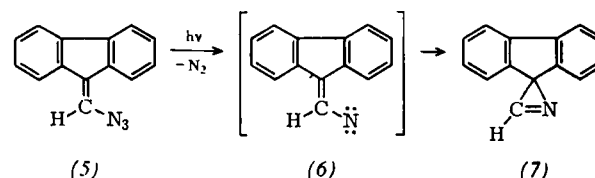
Synthese und Reaktionen eines an C-3 unsubstituierten 2H-Azirins

Von W. Bauer und K. Hafner^[*]

Während Thermolyse^[1] oder Photolyse^[2] von 1-Alkyl- bzw. 1-Aryl-vinylaziden (1) ($R^1 = R^2 = \text{H}$, Aryl, Alkyl; $R^3 = \text{Aryl}$, Alkyl)^[3] zu an C-3 substituierten 2H-Azirinen (2) und Ketenimininen (3) führt, konnten bei der Zersetzung „terminaler“ Vinylazide ($R^1 = R^2 = \text{H}$, Aryl, Alkyl; $R^3 = \text{H}$) bisher nicht die zu erwartenden, noch unbekanntenen, in 3-Stellung unsubstituierten 2H-Azirine, sondern nur Nitrile (4)^[4] isoliert werden.



Nach einem allgemeinen Syntheseprinzip für substituierte Fulvene aus 6-Fulvenyl-tosylaten haben wir das „terminale“ Vinylazid 9-(Azidomethylen)fluoren (5)^[5] aus 9-Fluorenylidemethyl-tosylat und Natriumazid dargestellt^[6] und dessen Reaktionen studiert. Während (5) mit Triphenylphosphin

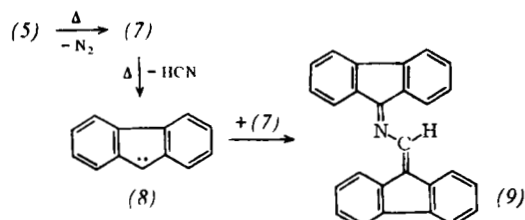


Verb.	Ausb. (%)	Fp (°C)	UV λ_{max} (nm) (log ϵ)	NMR (τ) [a]	IR (cm ⁻¹)
(7)	74	83–85 (Zers.) gelbl. Nadeln (n-Hexan)	234 (4.31), 260 (4.19), 270 (4.43), 284 (4.10) (Dioxan)	–0.35 (1 H/s), 2.11–3.17 (8 H/m) (CDCl ₃)	1665 [13] (C=N) (CCl ₄)
9-Isocyanfluoren	10	113–115 (Subl.) farbl. Nadeln (Petroläther)	224 (4.34), 231 (4.18), 267 (4.28), 279 (4.15), 292 (3.44), 302 (3.16) (Dioxan)	2.17–2.9 (8 H/m), 4.47 (1 H/s) (CDCl ₃)	2140 (–N≡C) (KBr)
(9)	21	325–327 rote Nadeln (Essigester)	237 (4.72), 263 (4.71), 304 (4.06), 332 (4.18), 439 (4.27), 453 (4.28) (Dioxan)		1600 (C=N), (KBr)
(10)	36	215–217 farbl. Nadeln (Essigester)	227 (4.28), 236 (4.12), 270 (4.21), 293 (3.66), 305 (3.67) (Dioxan)	1.3 (1 H/breit), 1.61 (1 H/m), 2.31–2.83 (8 H/m), 3.91 (1 H/d) ([D ₆]-DMSO)	3280 (N–H), 1665 (C=O), (KBr)
(11)	21	139–141 gelbl. Blättchen (Methanol)	225 (4.35), 233 (4.16), 270 (4.24), 293 (3.72), 305 (3.74) (Dioxan)	1.99 (1 H/s), 2.18–2.9 (8 H/m), 4.82 (1 H/s), 6.28 (3 H/s) (CDCl ₃)	1650 (C=N), (KBr)

[a] TMS als interner Standard.

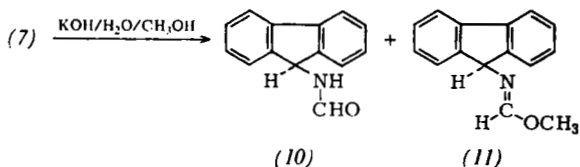
zum entsprechenden Iminophosphoran^[7] reagiert (Ausbeute 77%, gelbe Prismen, Fp = 206–207°C), kann bei der photochemischen Zersetzung in wasserfreiem Diäthyläther bei –15°C (UV-Lampe Q 81, Original Hanau, Duranglas, Belichtung 1 Std.) durch vorsichtige Aufarbeitung (Isolierung bei –40°C, Umkristallisation bei –50°C) das thermisch wenig beständige Spiro[2*H*-azirin-2,9'-fluoren] (7) als erstes an C-3 unsubstituiertes 2*H*-Azirin gewonnen werden. Dabei dürfte (5) zunächst die Nitren-Zwischenstufe (6) liefern, deren intramolekulare Cyclisierung zu (7) führt. Beim Bestrahlen von (7) in wasserfreiem Diäthyläther bei –15°C (UV-Lampe Typ Q 81, Original Hanau, Quarzglas, Belichtung 6 Std.) wird ein Gemisch aus 9-Cyan-^[8] und 9-Isocyan-fluoren^[9] erhalten, das durch Schichtchromatographie (Kieselgel PF₂₅₄, Petroläther/Äther 4 : 1) getrennt werden kann. (5) läßt sich unter den gleichen Bedingungen wie (7) in diese beiden Verbindungen (Ausbeute 38 bzw. 8%) – vermutlich unter intermediärer Bildung von (7) – überführen.

Die Thermolyse von (5) und (7) in wasserfreiem Petroläther unter Feuchtigkeitsausschluß in Gegenwart von Luftsauerstoff ergibt neben 9-Fluorenon (Ausbeute 24%) *N*-(9-Fluorenyliden)-9-fluorenylidenmethylamin (9)^[6].



Die Bildung von Fluorenon und (9) sowohl aus dem Azid (5) als auch aus dem Azirin (7) läßt den Schluß zu, daß auch die thermische Zersetzung von (5) zunächst zu (7) führt; die Produkte entstehen vermutlich durch Reaktion eines durch HCN-Eliminierung aus (7) freigesetzten 9-Fluorenylidens (8) mit Sauerstoff^[10] bzw. (7).

Überraschenderweise führen alkalische und saure Hydrolyse von (7) nicht zu einem Dihydropyrazinderivat^[11]. Dagegen reagiert (7) mit methanolisch-wäßriger Kalilauge zu einem Gemisch aus *N*-(9-Fluorenyl)formamid (10)^[11] und *N*-(9-Fluorenyl)imidoameisensäuremethylester (11)^[12].



Eingegangen am 1. August 1969 [Z 76]

[*] Dr. W. Bauer und Prof. Dr. K. Hafner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

- [1] G. Smolinsky, J. org. Chemistry 27, 3557 (1962).
[2] A. Hassner u. F. W. Fowler, J. Amer. chem. Soc. 90, 2869 (1968).
[3] A. Hassner u. F. W. Fowler, J. org. Chemistry 33, 2686 (1968).
[4] S. Maiorana, Ann. Chimica 56, 1531 (1966); J. H. Boyer, W. E. Krueger u. G. J. Mikol, J. Amer. chem. Soc. 89, 5504 (1967).
[5] K. Hafner, W. Bauer u. G. Schulz, Angew. Chem. 80, 800 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 806 (1968).
[6] G. Smolinsky u. C. A. Pryde, J. org. Chemistry 33, 2411 (1968), erhielten 9-(Azidomethylen)fluoren (5) aus 9-(Brommethyl)fluoren und Natriumazid und durch Thermolyse von (5) in Benzol gleichfalls (9).
[7] W. Bauer, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1968.
[8] Die Verbindung ist identisch mit dem aus 9-Fluorenylaldoxim und Thionylchlorid synthetisierten 9-Cyano-fluoren; W. Wislicenus u. K. Russ, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2719 (1910).

[9] 9-Isocyan-fluoren wurde durch Umsetzung von aus 9-Fluorenylamin und Äthylformiat gewonnenem (10) (92% Ausbeute) mit Tosylchlorid/Pyridin unabhängig synthetisiert.

[10] W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958).

[11] (10) ist identisch mit einer aus 9-Fluorenylamin und Äthylformiat synthetisierten Probe.

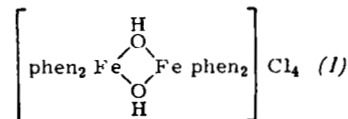
[12] Die Umsetzung von (7) mit methanolisch-wäßriger HCl liefert ebenfalls (10) (12%) neben 9-Fluorenon (15%) und 9-Fluorenol (8%).

[13] Die Diskrepanz zwischen der C=N-Absorption im IR-Spektrum von (7) und den C=N-Absorptionen von an C-3 substituierten 2*H*-Azirinen (1740–1780 cm⁻¹) [2] kann bisher nicht gedeutet werden.

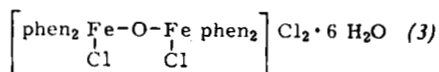
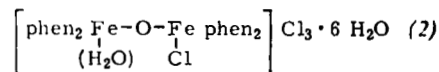
Radiochemische Untersuchung des Koordinationszustands des Eisens im zweikernigen Eisen(III)-1,10-Phenanthrolin-Komplexion

Von P. Gülich^[*] und B. W. Fitzsimmons^[**]

Eisen(III)-chlorid und 1,10-Phenanthrolin (phen) bilden in wäßriger Lösung einen zweikernigen Komplex, der ursprünglich aufgrund der chemischen Analyse sowie des Verhaltens in Lösung als



mit einer OH-Doppelbrücke formuliert wurde^[1], Ergebnisse magnetischer^[2–7] und potentiometrischer Messungen^[1,6] sind in Einklang mit einer zweikernigen Struktur der Komplexverbindung, worin dem Eisen die Oxidationszahl +3 zukommt. Neuere Untersuchungen des magnetischen Verhaltens^[8] lassen sich an einem „high-spin“-Eisen(III)-Modell mit $S = 5/2$ und $g = 2.00$ ohne Beitrag durch temperaturabhängigen Paramagnetismus (TIP) diskutieren. Außerdem sprechen diese Ergebnisse zusammen mit IR-spektroskopischen Befunden^[9] für eine einfache Oxo-Brücke zwischen den beiden Eisenatomen (Formel (2) oder (3)).



Ungewiß war bisher jedoch die Anzahl der Cl-Atome, die direkt am Eisen koordiniert sind.

Mit einer radiochemischen Untersuchung konnten wir jetzt eindeutig den Strukturvorschlag (3) bestätigen.

Der Eisen(III)-1,10-Phenanthrolin-Komplex wurde nach Gaines et al.^[1], jedoch in Gegenwart von ³⁶Cl-markierten Cl⁻-Ionen hergestellt (Cl-36: $t_{1/2} = 3.1 \cdot 10^5$ a; 0.7 MeV β⁻). Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmten gut mit den für die Summenformel Fe₂O(phen)₄Cl₄ · 6H₂O berechneten Werten überein. Das im Bereich 700–900 cm⁻¹ aufgenommene IR-Spektrum entsprach früheren Angaben^[8]. Von einem aliquoten Teil der Lösung der ³⁶Cl-markierten Verbindung in Methanol wurde mit einem Bohrloch-Szintillationszähler die Impulsziffer i_1 gemessen. Ein weiterer aliquoter Teil wurde in einem Trockeneis/Aceton-Bad gekühlt und mit einer methanolischen LiClO₄-Lösung versetzt; der ausgefallene Niederschlag, das schwerlösliche Perchlorat des Eisen(III)-1,10-Phenanthrolin-Komplexions, wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und die Impulsziffer i_2 davon bestimmt. Für das Verhältnis $i_2 : i_1$ ergab sich aus fünf unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen ein Wert von 0.497 ± 0.005 . Dies bedeutet, daß 49.7% der gesamten ³⁶Cl-