

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

[2]Paracyclo[2](2,5)pyridinophan*

Summary

The synthesis of [2]paracyclo[2](2,5)pyridinophane by a "cross-breeding" Hofmann-1,6-elimination reaction from a mixture of 4-methyl-benzyl-trimethylammonium hydroxide and 5-methyl-picolinyl(2)-trimethylammonium hydroxide is described. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of [2]paracyclo[2](2,5)-pyridinophane shows for the benzene ring remarkable pseudo-geminal and pseudo-ortho downfield shifts caused by trans-annular influence of the pyridine N-atom.

Die Strukturzuordnung der von uns dargestellten vier isomeren [2.2] (2,5)Pyridinophane I stützte sich fast ausschließlich auf die Interpretation der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren¹. Dabei sind wir von der Annahme ausgegangen, daß Protonen in pseudo-ortho-Stellung und insbesondere in pseudo-geminaler Stellung zum N-Atom des gegenüberliegenden Pyridinrings eine Verminderung der Abschirmung erfahren. Eine sehr wertvolle Modellverbindung, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum diese Annahme weiter erhärten könnte, würde in [2]Paracyclo[2](2,5)pyridinophan (II) vorliegen. Wir beschreiben nachfolgend die Synthese und einige spektroskopische Eigenschaften dieser Verbindung.

Zur Darstellung unsymmetrischer Cyclophane und Heterophane hat sich in neuerer Zeit vorzüglich die thermische SO_2 -Eliminierung aus zyklischen Sulfonen bewährt². Wir haben darum vorerst 2,11-Dithia[3]-paracyclo[3]-(2,5)pyridinophan-bis-dioxid-(2,11) (III) aufgebaut³. Diese Verbindung liefert bei einer Curie-Punkt-Pyrolyse neben anderen Produkten eindeutig II (GC/MS-Kopplung). Die Übertragung dieser Reaktion auf eine im präparativen Maßstab durchgeführte «Sulfonpyrolyse» (370° , 550°) zeigte aber, daß II unter den angewandten Versuchsbedingungen nur in außerordentlich geringer Menge entsteht.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von II bietet sich im Kreuzungsexperiment⁴ mit 4-Methyl-benzyl-

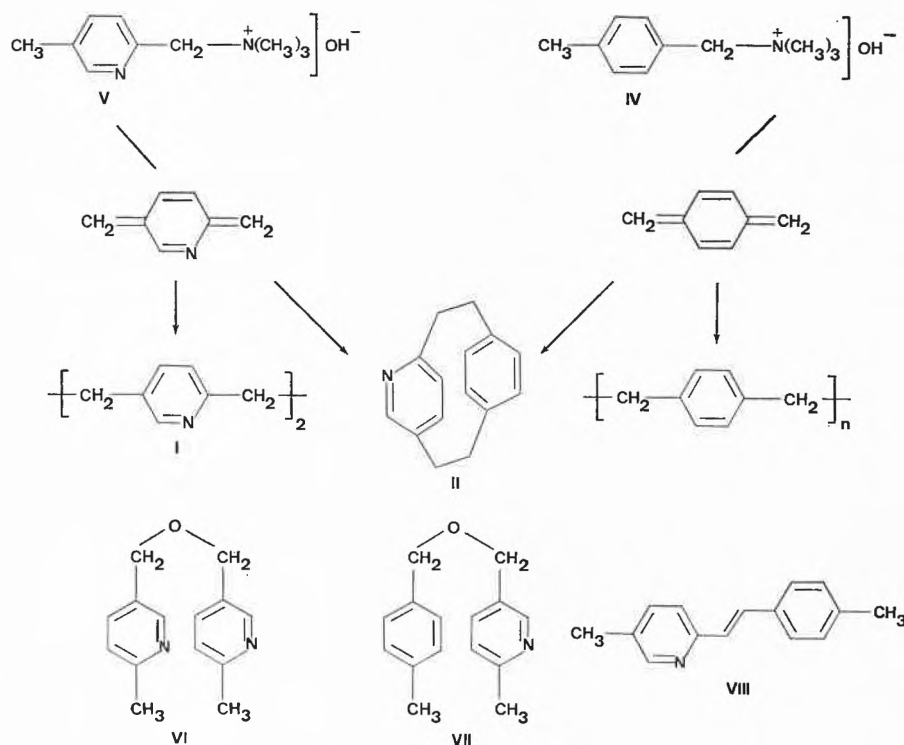
* Azaanaloga der Paracyclophane, III¹. Eingegangen am 5. Juli 1972.

¹ Mitteilung II: J. BRUHIN und W. JENNY, *Chimia* 25 (1971) 308.

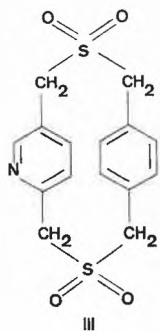
² F. VOEGTLE, *Angew. Chem.* 81 (1969) 258, *Angew. Chem.* (Internat. Ed.) 8 (1969) 274 und neuere Arbeiten.

³ Über die Synthese und spektroskopische Eigenschaften von III werden wir an anderer Stelle eingehend berichten.

⁴ Zu analogen Synthesen in der Furanreihe vgl. z.B. D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2204, und H. WASSERMANN und Ph. M. KEEHN, *Tetrahedron Letters* 38 (1969) 3227.



Formelschema 1



trimethylammonium-hydroxid (IV) und 5-Methylpicolinyl(2)-trimethylammonium-hydroxid (V) an. Der Reaktionsablauf ist in Formelschema 1 wiedergegeben. Die gaschromatographische Analyse des toluollöslichen Anteils der gekreuzten Eliminierungsreaktion zeigt, daß sich erwartungsgemäß vorwiegend [2.2]Paracyclophan (42%) und der unsymmetrische Äther VI (39%) neben geringen Mengen der [2.2](2,5)Pyridinophane I (0,6%) und [2.2.2]Paracyclophan (6%) gebildet haben. Daneben können aber auch der unsymmetrische Äther VII (10%), das unsymmetrische Azastilben VIII (0,4%) und das gesuchte Heterophan II (1%) nachgewiesen werden. Der tolu unlösliche Anteil ($\frac{1}{4}$ des Gesamtgewichtes der Eliminierungsprodukte) besteht aus Poly-*p*-xylylen.

Aus dem toluollöslichen Anteil werden vorerst [2.2]-Paracyclophan (durch fraktionierte Kristallisation aus Toluol) und VI + VII (durch Rückverwandlung in die wasserlöslichen Trimethylammoniumsalze)¹ weitgehend abgetrennt. Die anschließende Säulenchromatographie (Alox basisch, Akt. I, CH_2Cl_2) liefert eine Fraktion, welche nur noch I und II enthält. Zur Gewinnung von reinem II wird diese Fraktion gaschromatographisch (XE 60, 10% auf Gaschrom Q, Kolonne :3,3 m / $\varnothing$ 0,4 cm, Kolonnentemp. 190°, N_2) aufgetrennt.

[2]Paracyclo[2](2,5)pyridinophan bildet farblose Kristalle, die beim Schmelzen sehr leicht sublimieren. Der R_f -Wert liegt bei 5,5 (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 9:1). Smp. 256 bis 258°C.

Im ^1H -NMR-Spektrum des neuen Ringsystems findet man für die aromatisch gebundenen Protonen chemische Verschiebungen, welche aufgrund der bekannten Verhältnisse in den [2.2](2,5)Pyridinophanen I vor-ausschlagbar waren¹.

Der Übergang von *p*-Xylol in [2.2]Paracyclophan ist bekanntlich mit einer auffallend starken diamagnetischen Verschiebung der aromatisch gebundenen Protonen verbunden ($\Delta\delta = 0,6$ ppm)⁵. Eine diamagnetische Verschiebung in vergleichbarer Größenordnung ($\Delta\delta = 0,6$ ppm) können wir auch bei den [2.2](2,5)Pyridinophanen feststellen. Wir haben weiter gefunden, daß die diamagnetischen Verschiebungen der H_a -, H_b - und H_c -Protonen (vgl. Figur in Tabelle 1) in den vier isomeren Pyridinophanen sehr unterschiedliche Werte zeigen. Neben den hohen $\Delta\delta$ -Werten um 0,6 ppm findet man

Tabelle 1. Chemische Verschiebung der aromatisch gebundenen Protonen in [2]Paracyclo[2](2,5)pyridinophan (PCPyP). Vergleich mit 2,5-Lutidin, [2.2]Paracyclophan (PCP) und den [2.2](2,5)Pyridinophanen (PyP). Spektren aufgenommen in CDCl_3 mit TMS als internem Standard (100 MHz, δ in ppm)

	H_a^i	H_b^k	H_c^i	J_{ab}	J_{bc} (Hz)
2,5-Lutidin	7,00	7,35	8,30	8,0	2,0
Diamagnetisches Lutidin ^l	6,39	6,77	7,65		
PCPyP	6,43	6,81	7,72	7,8	2,0

	H_f^j	H_g^m	H_h^m	J_{gh} (Hz)
PCP	6,37 (S, 8 H)			
PCPyP	6,42ⁿ	6,59	6,82	8,0
$\Delta\delta$ PCPyP ^o		+ 0,17	+ 0,40	
$\Delta\delta$ PyPP		+ 0,19	+ 0,38	

i Doublett. *k* Quartett. *l* Hypothetische, diamagnetisch verschobene Lutidineinheit. *m* Die *m*-Kopplungen sind durch eine Verbreiterung der Signale angedeutet. *n* Breites Singulett. *o* Paramagnetische Verschiebung des pseudo-*ortho*-ständigen (H_a) und pseudo-*geminalen* (H_b) Protonen in PCPyP. *p* Paramagnetische Verschiebung pseudo-*ortho*-ständiger und pseudo-*geminaler* Protonen in den vier isomeren PyP (Durchschnittswerte)

auch solche um 0,4 und 0,2 ppm. Die Annahme, daß das N-Atom die Resonanz pseudo-*geminaler* und pseudo-*ortho*-ständiger Protonen im Sinne einer paramagnetischen Verschiebung beeinflusst, führte zu einer zwanglosen Strukturzuordnung der vier isomeren Pyridinophane^{1, 6}. Da die chemische Verschiebung pseudo-*meta*- und pseudo-*para*-ständiger Protonen durch das N-Atom des gegenüberliegenden Pyridinringes nicht beeinflusst wird, ergeben sich aus den ^1H -NMR-Spektren der vier [2.2](2,5)Pyridinophane die δ -Werte für die H_a -, H_b - und H_c -Protonen einer hypothetischen, diamagnetisch verschobenen 2,5-Lutidineinheit (vgl. Tabelle 1). Unser neues Ringsystem II enthält nur einen Pyridinring, so daß hier die δ -Werte der H_a -, H_b - und H_c -Protonen denjenigen der hypothetischen, diamagnetisch verschobenen Lutidineinheit entsprechen müßten. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß errechnete und gefundene Werte überraschend gut übereinstimmen (Abweichung 0,04 bis 0,07 ppm). Andererseits war zu erwarten, daß

⁵ D. J. CRAM, C. K. DALTON und G. R. KNOX, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 1088; N. S. BRACCA, L. F. JOHNSON und J. N. SHOOLERY, *NMR Spectroscopy*, Varian Associates, Palo Alto, Calif. (1962), Spectrum No. 203.

⁶ H. J. REICH und D. J. CRAM (*J. Amer. Chem. Soc.* 91 [1969] 3539) haben bei mono- und disubstituierten [2.2]Paracyclophanen vergleichbare paramagnetische Verschiebungen pseudogeminaler Protonen feststellen können. Vgl. auch R. FILLER und E. W. CHOE, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 1862.

Tabelle 2. Massenspektrum von [2]Paracyclo[2](2,5)pyridinophan. Vergleich mit [2.2]Paracyclophan und den [2.2](2,5)-Pyridinophanen. Relative Intensitäten, bezogen auf den Basis-Peak

	M ⁺ (%)	m/e 104	105
PCPyP	209 (33)	100%	20 %
PCP	208 (40)	100%	—
PyP*			
pseudo-geminal	210 (100)	—	69%
pseudo-ortho	210 (100)	—	100%
pseudo-meta	210 (44)	—	100%
pseudo-para	210 (100)	—	66%

* Bezeichnung nach relativer Stellung der zwei N-Atome.

das H_k- und das H_g-Proton des Benzolringes durch die trans-anulare Wirkung des N-Atoms eine paramagnetische Verschiebung erfahren. Das für [2.2]Paracyclophan typische Singulett bei δ 6,37 ppm müßte also aufgespalten werden. Das ist tatsächlich der Fall. Die aufgefundenen $\Delta\delta$ -Werte stimmen sehr gut mit den in der [2.2](2,5)Pyridinophanreihe erhaltenen Verschiebungen pseudo-geminaler und pseudo-ortho-ständiger Protonen überein (vgl. Tabelle 1). Die Brückenprotonen

von II erscheinen als kompliziertes Multipllett, dessen Analyse noch nicht abgeschlossen ist.

Die für II angenommene Struktur ist auch mit dem Massenspektrum gut verträglich. Der Parent-Peak mit m/e 209 hat eine relative Intensität von 33%. [2.2]Paracyclophan und seine Azaanaloga zeigen beim elektronenstoßinduzierten Zerfall eine sehr starke Neigung zur homolytischen Aufspaltung der beiden aliphatischen C-C-Bindungen. Die entstehenden Fragment-Ionen mit den Massen m/e 105 oder 104 bilden in den meisten Fällen den Basis-Peak (vgl. dazu Tabelle 2).

Wir danken den Herren Dr. H. ABEGG, F. RASCHDORF und G. GRASS (CIBA-GEIGY AG, Basel) für gaschromatographische Untersuchungen. Herrn Dr. H. FUHRER (CIBA-GEIGY AG, Basel) sind wir für anregende Diskussionen zu den NMR-Spektren zu großem Dank verpflichtet.

J. BRUHIN und W. JENNY**

Institut für organische Chemie
der Universität Bern
und CIBA-GEIGY AG, Basel,
Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe

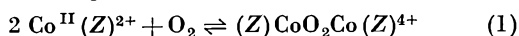
** Anfragen sind zu richten an W.J., CIBA-GEIGY AG, Basel.

Neue Kobalt(II)-Chelate als O₂-Träger*

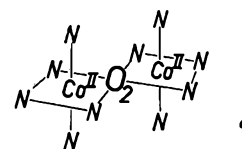
Summary

The uptake of molecular oxygen by cobalt(II) chelates of a series of new and known four- and fivedentate ligands has been studied in aqueous solution by spectrophotometric and potentiometric methods and by an O₂-sensitive electrode. The stability of the binuclear O₂-adduct of general composition (Z)CoO₂Co(Z) as measured by the rate of decomposition into Co^{III} and peroxide strongly depends (1) on the donor groups in the coordination sphere Z and (2) on the geometry of the CoO₂Co group. Whenever Z contains coordinated H₂O, a double bridged species (Z)Co· μ (O₂, OH)·Co(Z) is formed. The additional OH-bridge greatly stabilises the O₂-adduct. The rate of decomposition of the O₂-adduct varies over at least 6 orders of magnitude.

Früher beschriebene Beobachtungen¹ über die reversible Bindung von molekularem Sauerstoff an Kobalt(II)-Polyaminchelate in wäßriger Lösung regten zu einer Reihe weiterer Studien an, in denen der Einfluß der Koordinationssphäre des Metall-Ions auf die Stabilität der O₂-Addukte untersucht werden sollte. Kinetische Messungen von WILKINS *et al.* bestätigten², daß insbesondere Komplex-Ionen Co^{II}(Z)²⁺, in denen die Koordinationssphäre Z vier oder fünf basische N-Donorgruppen enthält, befähigt sind, in wäßriger Lösung nach (1) zu reagieren. Es ist dabei zunächst unerheblich, ob es sich um ein- oder mehrzählige Liganden handelt. Sowohl Co(NH₃)₅²⁺ als auch das Chelat-Ion Co(tetren)²⁺³



bilden ein binukleares O₂-Addukt vom Typ a⁴.



Aber auch schon bei drei N-Donorgruppen, wie z. B. mit den Liganden 1,5-Diamino-3-aza-pentan (dien) und N-(2-Pyridylmethyl)-äthylendiamin, ist die Bindung von O₂ an das Kobalt(II)-Chelat nachweisbar⁵. Die mit Co(dien)(H₂O)₂²⁺ und mit dem Pyridyl-substituierten analogen Komplex-Ion gebildeten O₂-Addukte sind allerdings kinetisch instabil und reagieren rasch unter Zerfall zu den entsprechenden Kobalt(III)-Verbindungen. Ersatz der beiden H₂O-Molekeln durch Oxalat

* Eingegangen am 8. Juli 1972.

¹ Vgl. S. FALLAB, *Chimia* 21 (1967) 538.

² F. MILLER, J. SIMPLICIO und R. G. WILKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 1962.

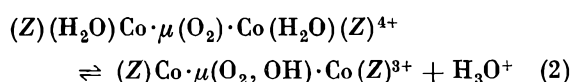
³ Diss. H. SCHUDEL, Basel 1972. tetren = 1.11-Diamino-3,6,9-triaza-undecan.

⁴ Die Figuren sind als grob schematische Darstellung der Koordinationsverhältnisse zu verstehen. Die genaue Struktur der Komplexe in Lösung ist unbekannt. Aufgrund der wenigen bisher mittels Röntgenbeugungsmethoden untersuchten Festkörper (vgl. z. B. W. P. SCHAEFFER, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 725, und M. CALLIGARIS, G. NARDIN und L. RANDACCIO, *J. Chem. Soc. A* 1970 [1069]) darf für die Gruppe CoO₂Co am ehesten eine gewinkelte Peroxid-ähnliche Struktur angenommen werden. Eine bestimmte Zuordnung formaler Ladungen wie z. B. Co³⁺O²⁻-Co³⁺ oder Co²⁺O₂⁰Co²⁺ ist in diesem Falle bedeutungslos.

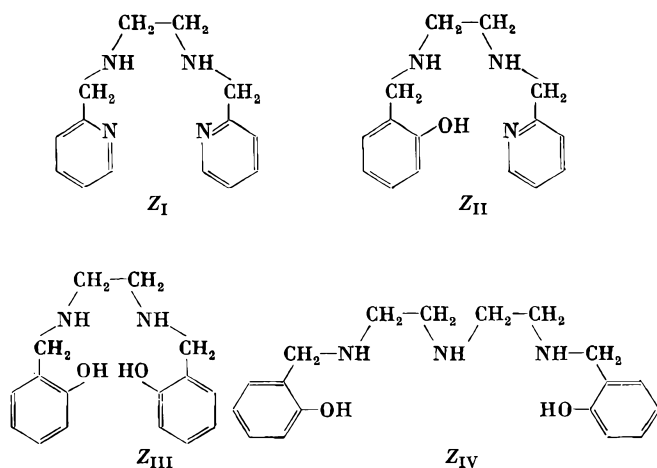
⁵ P. DONATSCH, K. H. GERBER, A. ZUBERBÜHLER und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 262.

wirkt stabilisierend auf die $\text{Co}^{\text{II}}\text{--O}_2$ -Bindung und eine Partikel (dien) $(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Co} \cdot \mu(\text{O}_2) \cdot \text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (dien) ist spektrophotometrisch wieder gut bestimmbar. Zwei N-Donorgruppen im Koordinationsverband hingegen genügen im allgemeinen nicht. So bilden die Kobalt (II)-Chelate von Äthylendiamin-N,N-diessigsäure⁶ oder Äthylendiamintetraessigsäure keine O_2 -Addukte in meßbarer Konzentration.

Eine besondere Stabilität⁷ weisen die binuklearen O_2 -Addukte der Chelate vierzähliger Komplexbildner wie 1,8-Diamino-3,6-diazaoctan⁸ und 1,6-Bis-(4-imidazolyl)-2,5-diazahehexan⁹ auf, da hier die Möglichkeit einer zusätzlichen Hydroxoverbrückung gegeben ist (2)¹⁰



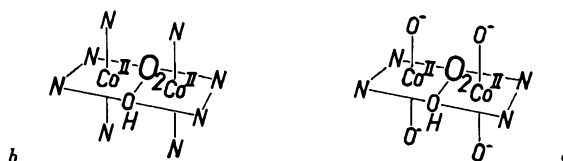
In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir das Verhalten von 1,6-Bis-(2-pyridyl)-2,5-diazahehexan (Z_{I}), 1-(2-Pyridyl)-6-(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahehexan (Z_{II}), 1,6-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,5-diazahehexan (Z_{III}) und 1,9-Bis-(2-hydroxyphenyl)-2,5,8-triaza-nonan (Z_{IV}).



Von den oben genannten Komplexbildnern sind Z_{II} und Z_{IV} neu. Über ihre Synthese wird an anderer Stelle berichtet werden. Die Protonenbilanz von (1) und (2) ermittelten wir durch Einzel-pH-Messungen an $4 \cdot 10^{-3}$ -M-Lösungen, die den Komplexbildner in 10prozentigem Überschuß enthielten und mit einer abgemessenen Menge an 0,2N NaOH versetzt worden waren. Die Lösungen waren 0,2M an KNO_3 . Die Stöchiometrie von (1) wurde mit einem Beckman Fieldlab TM Oxygen Analyzer in kapillarverschlossenem thermostatisierten Gefäß (20°) bestimmt. Die O_2 -Abgabe konnte mit derselben Meßanordnung durch Einspritzen von 50 μl einer konz. O_2 -Addukt-Lösung in eine sauerstofffreie saure Lösung verfolgt werden.

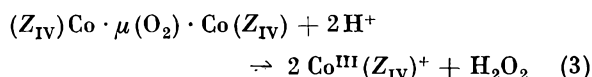
Mit den Liganden Z_{II} und Z_{IV} wurden, ausgehend von $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CO})_3$, die entsprechenden Co^{III} -Chelate synthetisiert. Ihre Absorptionsspektren waren mit denjenigen der nach vollständigem Zerfall der O_2 -Addukte in Co^{III} und Peroxid erhaltenen Lösungen identisch. Alle Absorptionsspektren wurden mit einem Cary-Modell 14 aufgenommen. Rasche Extinktionsänderungen verfolgten wir mit Hilfe der Stopped-Flow-Technik an einem Durrum-Gibson-Gerät D110.

Die Kobalt(II)-Chelate aller vier Komplexbildner verhalten sich beim Spülen ihrer schwach alkalischen Lösungen mit Luft qualitativ gleich wie $\text{Co}(\text{trien})^{2+}$. Innerhalb von Minuten entstehen die charakteristischen gelben bis braunen Absorptionsfarben. Die Systeme mit Z_{I} , Z_{II} und Z_{III} weisen sehr ähnliche Spektren mit intensiven Banden ($\epsilon = 10^3$ bis 10^4) um 360 nm auf¹¹. Die quantitative Verfolgung der $[\text{O}_2]$ in der Lösung ergibt, daß auch bei diesen neuen Systemen parallel zu den Absorptionsänderungen pro Kobalt ein halbes Äquivalent O_2 gebunden wird, das nach Ansäuern der frischen Lösungen wieder vollständig freigesetzt werden kann. Gleichgewichte (1) und (2) sind im Falle von Z_{I} schon oberhalb pH5 vollständig auf die rechte Seite verschoben. Daß hier analog $\text{Co}(\text{trien})^{2+}$ nach (2) ein doppelt verbrücktes Addukt vom Typ b entsteht, in dem die Koordinationssphäre der Co^{II} neben den Brückenliganden O_2 und OH^- ausschließlich Aminogruppen enthält, dürfte aufgrund der Strukturähnlichkeit von Z_{I} mit trien erwartet werden.



Überraschenderweise ergeben aber auch $\text{Co}(\text{Z}_{\text{II}})^+$ und $\text{Co}(\text{Z}_{\text{III}})$ mit nur drei bzw. zwei N-Donorgruppen recht stabile O_2 -Addukte. Im Falle von $\text{Co}(\text{Z}_{\text{III}})$, einem System mit zwei Phenolatgruppen, ergibt sich die in c schematisch wiedergegebene Struktur.

Daß die relativ hohe Stabilität aller dieser O_2 -Addukte von Kobalt-Chelaten mit vierzähligen Komplexbildnern aber zu einem wesentlichen Teil der Hydroxoverbrückung zu verdanken ist, beweisen die Versuche mit $\text{Co}(\text{Z}_{\text{IV}})$, einem Chelat mit drei N-Donorgruppen und zwei Phenolatgruppen. $\text{Co}(\text{Z}_{\text{IV}})$ reagiert nach O_2 -Aufnahme, vermutlich unter primärer Bildung eines Komplexes vom Typ d, rasch nach (3) weiter.



⁶ R.G. WILKINS, *Advances in Chemistry Series*, Nr. 100, S. 131, berichtet dagegen über O_2 -Aufnahme von Äthylendiamin-N,N'-diacetatokobalt(II).

⁷ Der Begriff soll in der vorliegenden Arbeit im kinetischen Sinne bezüglich der Dissoziation zu den Ausgangskomponenten einerseits und des Zerfalls zu Co^{III} und Peroxid andererseits verstanden werden.

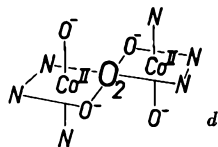
⁸ S. FALLAB, *Chimia* 23 (1969) 178.

⁹ A. ZUBERBÜHLER, Th. KADEN und F. KOECHLIN, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1902.

¹⁰ Die Hydroxoverbrückung wurde in einer kürzlich erschienenen Arbeit aufs neue bestätigt: R. NAKON und A. E. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 3026.

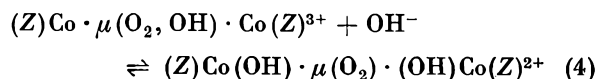
¹¹ Das sehr rasch zerfallende O_2 -Addukt von $\text{Co}(\text{Z}_{\text{IV}})$ weist, wie Stopped-Flow-Messungen ergeben, über 300 nm kein Maximum mehr, aber ähnlich hohe Absorptionen in der Region 300–400 nm auf.

Die zusätzliche OH-Brücke, die bei $\text{Co}(\text{Z}_{\text{IV}})$ wegen abgesättigter Koordinationssphäre nicht möglich ist, erzwingt eine andere Geometrie der CoO_2Co -Gruppe und hemmt auf diese Weise offenbar den irreversiblen Elektronentransfer und den damit verbundenen Zerfall nach (3). Die Bildung der Chelate $\text{Co}(\text{Z}_{\text{II}})^+$ und $\text{Co}(\text{Z}_{\text{III}})$ ist entsprechend der schwach sauren Phenolatgruppen¹² im Vergleich zu $\text{Co}(\text{Z}_1)$ in einen höheren pH-Bereich verschoben, und die Ausbildung des doppelt verbrückten Adduktes vom Typ *c* ist, vermutlich infolge der verminderten positiven Ladung auf dem Metallzentrum, bei $\text{Co}(\text{Z}_{\text{II}})$ erst bei etwa pH 8 vollständig. Bei $\text{Co}(\text{Z}_{\text{III}})$ kann das gemäß Gleichung (2) zu erwartende halbe Proton pro Kobalt erst bei pH > 10 gemessen werden. Im Gegensatz zu $\text{Co}(\text{Z}_1)$ tritt bei den Systemen mit Phenolatgruppen enthaltenden Liganden die einfach verbrückte Partikel $(\text{Z})\text{Co}(\text{H}_2\text{O}) \cdot \mu(\text{O}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{Z})$ im Gleichgewicht (2) in analytischen Konzentrationen auf. Dies zeigt sich besonders deutlich in der im pH-Gebiet 5–7 beobachteten starken pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren des O_2 -Adduktes von $\text{Co}(\text{Z}_{\text{II}})$ ¹³. Im Gegensatz dazu liegt im Falle von Z_1 im ganzen pH-Bereich praktisch ausschließlich die doppelt verbrückte Partikel vor.



Die Frage, ob ein Kobalt-Chelat $\text{Co}^{\text{II}}(\text{Z})$ als O_2 -Träger zu bezeichnen ist, hängt, abgesehen von der Lage des Gleichgewichtes (1), auch wesentlich von der Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion vom Typ (3) ab, die durch in geeigneten Zeitabständen wiederholte Kontrolle der O_2 -Abgabe nach dem oben beschriebenen Verfahren ermittelt werden kann. Bei O_2 -Addukten vom Typ *b*, wie sie mit Liganden wie Z_1 , trien oder 1,6-Bis-(4-imidazolyl)-2,5-diazahexan⁹ erhalten werden, kann für die Halbwertszeit des Zerfalls bei pH 8–10 eine untere

Grenze von $t_{1/2} > 10^5$ Minuten angegeben werden. Sie zählen zu den stabilsten bisher in wäßriger Lösung gefundenen O_2 -Komplexen. Bei Z_{II} und Z_{III} wurden für pH 9 $t_{1/2}$ -Werte von etwa 10^3 bzw. 4 Minuten gefunden. Die kinetische Stabilität dieser O_2 -Addukte nimmt mit steigendem pH wesentlich zu, was mit dem Gleichgewicht (2) gedeutet werden kann und erneut den stabilisierenden Effekt der OH-Verbrückung belegt¹⁴. Beim O_2 -Addukt von $\text{Co}(\text{Z}_{\text{IV}})$, bei dem die Hydroxoverbrückung verunmöglicht ist (*d*), ist bei pH 9 $t_{1/2} < 10^{-1}$ Minuten. Aber auch hier beobachtet man bei pH-Werten > 11 eine Stabilisierung des O_2 -Adduktes, die vermutlich ebenfalls durch eine nach Abdissoziation einer Phenolatgruppe erfolgte Hydrolyse und OH-Verbrückung gedeutet werden muß. Die bei den Systemen Z_{II} , Z_{III} und Z_{IV} eindeutig festgestellte wachsende Stabilität des O_2 -Adduktes mit erhöhtem pH wird jedoch im Falle von Z_1 und trien nicht beobachtet. Hier läßt sich bei pH-Werten > 12 deutlich ein beschleunigter Zerfall (3) nachweisen, der mit einer für Komplexe vom Typ *b* mit ausschließlich neutralen N-Donorgruppen verständlichen erhöhten Hydrolysentendenz (4) gedeutet werden kann.



Dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.357.70) sowie der CIBA-GEIGY AG danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

H. MÄCKE und S. FALLAB

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

¹² Für Z_{II} betragen die potentiometrisch bestimmten pK_s -Werte (25°, $\mu = 0,1$) 5,83, 8,61 und 10,56, wobei der letztere Wert der Phenolatgruppe zugeordnet werden muß. Die endständige Pyridingruppe ist kaum mehr meßbar basisch. Für Z_1 und Z_{III} sind in der Literatur die Werte 1,8, 2,0, 5,47 und 8,28 bzw. 6,17, 8,37, 9,8 und 10,5 angegeben; D. GRÜNWEDEL, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 495.

¹³ Für Gleichgewicht (2) ergibt sich $pK \approx 6$.

¹⁴ Für Z_{II} z.B. konnte bei pH 12 auch noch nach vier Wochen das gebundene O_2 praktisch vollständig wieder freigesetzt werden.

Photochemische Cycloaddition von 3-Phenyl-2H-azirinen mit Ketenen¹

Summary

Irradiation of 2,2-dimethyl-3-phenyl-(1c) and 2,3-diphenyl-2H-azirine (1d) in benzene solution in the presence of ketene (5) yields 2,2-dimethyl-4-phenyl- (6) and 2,4-diphenyl-5-methylen-3-oxazoline (7), respectively. Similar cycloadducts (9a to d) are observed when 3-phenyl- (1a), 2-methyl-3-phenyl-2H-azirine (1b), 1c and 1d, respectively are irradiated in benzene solution in the presence of azibenzile (8).

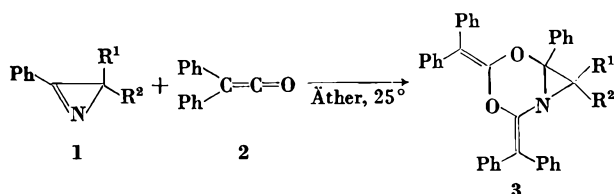
In einer kürzlich erschienenen Arbeit von HASSNER, MILLER und HADDADIN² wurde berichtet, daß 3-Phenyl-

2H-azirine 1 ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3$) mit 2 Moläquivalenten Diphenylketen (2) in Äther bei 25° 1:2-Addukte des Typs 3 ergeben (vgl. auch³).

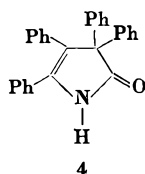
¹ Eingegangen am 15. Juli 1972. 24. Mitteilung über Photoreaktionen; 23. Mitteilung: TH. DOPPLER, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1730.

² A. HASSNER, A. S. MILLER und M. J. HADDADIN, *Tetrahedron Letters* 1972, 1353.

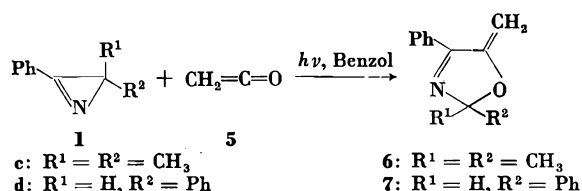
³ F. P. WOERNER, H. REIMLINGER und R. MERÉNYI, *Chem. Ber.* 104 (1971) 2786.



Im Falle des 2,3-Diphenyl-2H-azirins (1; $R^1 = H$, $R^2 = Ph$) wurde in schlechter Ausbeute das 1:1-Cycloaddukt 4 erhalten.



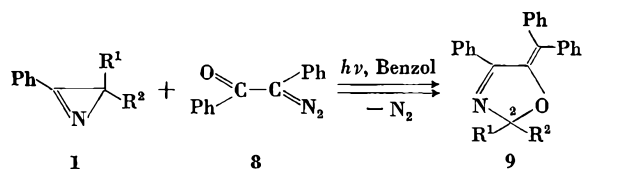
Im Rahmen unserer Untersuchungen über photochemische Cycloadditionen von 3-Phenyl-2H-azirinen 1 mit kumulierten Doppelbindungen^{4,5}, wie sie in Kohlendioxid, Isocyanaten, Isothiocyanaten und Carbodiimiden vorliegen, untersuchten wir auch photochemische Cycloadditionen von 1 mit Keten (5) bzw. Diphenylketen (2). Bestrahlt man 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1c) oder auch 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1d) in etwa 3×10^{-2} M Benzollösung unter gleichzeitigem Durchleiten von Keten (5)* bei 8 bis 10° , so erhält man 2,2-Dimethyl-4-phenyl- bzw. 2,4-Diphenyl-5-methylen-3-oxazolin (6 bzw. 7) in etwa 20% Ausbeute**.



Die Struktur der neuartigen Cycloaddukte 6 und 7 ergibt sich vor allem aus deren NMR- und IR-Spektren, die in der ausführlichen Mitteilung angegeben und diskutiert werden. Sie entspricht der Addition der aus 1 sich photochemisch bildenden Benzonitril-methylenylide^{4,5,6,7,8} an die C,O-Doppelbindung des Ketens. 7 wird in siedendem Benzol in Gegenwart von Triäthylamin in 2,4-Diphenyl-5-methyl-oxazol (Smp. 72° ; Lit.: 74 bis 75°) übergeführt.

Analoge Photocycloaddukte erhält man bei der Bestrahlung der Azirine 1a bis d in Benzollösung (etwa 3×10^{-2} Mol/Liter) in Gegenwart äquimolarer Mengen Azibenzil (8), das als Diphenylketenlieferant dient. Die Cycloaddukte 9a bis d wurden in präparativen Ausbeuten von 20 bis 40% erhalten.

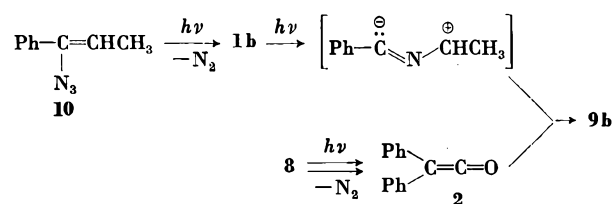
In den IR-Spektren der Cycloaddukte 9a bis d wird keine Carbonylbande beobachtet. Die Additionsrich-



a: $R^1 = R^2 = H^{10}$ a: $R^1 = R^2 = H$ (Smp. 51°)
 b: $R^1 = H, R^2 = CH_3^{10}$ b: $R^1 = H, R^2 = CH_3$ (Smp. 101°)
 c: $R^1 = R^2 = CH_3^{11}$ c: $R^1 = R^2 = CH_3$ (Smp. 186°)
 d: $R^1 = H, R^2 = Ph^{10}$ d: $R^1 = H, R^2 = Ph$ (Smp. 126°)

tung der aus 1a bis d photochemisch erzeugten Benzonitril-methylenylide an die Carbonylgruppe des aus 8 erzeugten Diphenylketens (2) ergibt sich aus den chemischen Verschiebungen der Protonen an C(2) für 9a, b und d (5,8 bis 7,0 ppm; Tetrachlorkohlenstoff, Tetramethylsilan als interner Standard).

Das Cycloaddukt 9b wurde in etwa 30% präparativer Ausbeute auch erhalten, wenn der Vorläufer von 2-Methyl-3-phenyl-2H-azirin (1b), nämlich α -Azidopropenylbenzol (10), in Benzollösung zusammen mit 8 bestrahlt wurde.



Über die Cycloaddition von Azomethin-yliden, die sich thermisch aus den entsprechenden Aziridinen bilden, an die C,O-Doppelbindung von Keten bzw. Diphenylketen wurde kürzlich von anderer Seite berichtet¹².

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. Herrn cand. chem. K. GROB danken wir für experimentelle Mitarbeit.

H. HEIMGARTNER, P. GILGEN, U. SCHMID, H.-J. HANSEN und H. SCHMID

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

K. PFOERTNER und K. BERNAUER

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

⁴ H. GIEZENDANNER, M. MÄRKY, B. JACKSON, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 745.

⁵ B. JACKSON, N. GAKIS, M. MÄRKY, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 916.

⁶ A. PADWA und J. SMOLANOFF, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 548; A. PADWA, S. CLOUGH, M. DHARAN, J. SMOLANOFF und S. I. WETMORE, *ibid.* 94 (1972) 1395; A. PADWA, J. SMOLANOFF und S. I. WETMORE, *Chem. Comm.* 1972, 409.

⁷ N. GAKIS, M. MÄRKY, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 748.

⁸ B. JACKSON, M. MÄRKY, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 919.

⁹ D. L. ALDOUS, J. L. RIEBSOMER und R. N. CASTLE, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1151; vgl. auch P. P. E. STRZYBNY, T. VAN ES und O. G. BACKEBERG, *ibid.* 28 (1963) 3381.

¹⁰ F. W. FOWLER, A. HASSNER und L. A. LEVY, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 2077; A. HASSNER und F. W. FOWLER, *ibid.* 90 (1968) 2869.

¹¹ N. J. LEONARD und B. ZWANENBURG, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 4456.

¹² F. TEXIER und R. CARRIÉ, *Chem. Comm.* 1972, 199.

* Wir danken der Lonza AG, Visp, für die Überlassung von Diketen.

** Alle Bestrahlungen erfolgten mit einer Quecksilberhochdrucklampe hinter einem Pyrex-Filter, unter Durchleiten von Argon. Die beschriebenen neuen Verbindungen zeigten korrekte IR-, NMR- und Massenspektren.