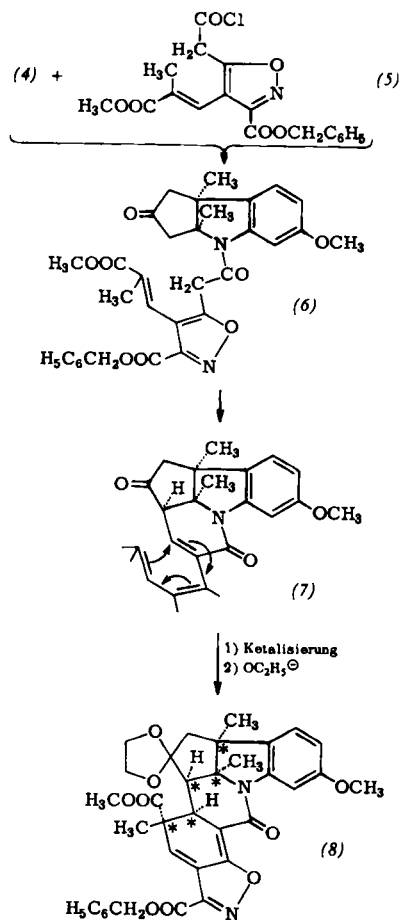


(4) wird N-acyliert mit (5), welches aus Oxalessigester in relativ wenigen, einfachen Stufen erhalten werden kann. Die exocyclische Doppelbindung von (5) ist trans-substituiert. Der sterisch begünstigte Ringschluß zu (6) gelingt überraschenderweise schon beim Erwärmen mit Dimethylformamid-diäthylacetal. Der neue Ring liegt selektiv trans zum Dimethylindolin-System. (7) ist für eine intramolekulare Michael-Addition prädestiniert; sie läuft stereoselektiv ab.



Es liegt nun ein – vom Ketalring abgesehen – hexacyclisches Produkt (8) vor, in welchem eine Kette von 5 der 6 Asymmetriezentren in A in der richtigen Konfiguration vorgeformt ist. Das sechste Zentrum folgt aus der Birch-Reduktion des Anisolkerns, die bisher nur an (4) als Modell erprobt wurde. Es steht zwar fest, daß dieser Schritt nur ein Reduktionsprodukt liefert; seine Konfiguration läßt sich aber nur vermuten. Ebenfalls an (N-acyliertem) (4) erprobt wurde die Öffnung des Pentanonrings durch Beckmann-Umlagerung am Oximtosylat und anschließende Amidverseifung, wodurch man gleichzeitig die Carboxymethylgruppe von A₁ und die Aminogruppe von A₂ in (1) sterisch richtig erhält.

[VB 729]

Das komplexchemische Verhalten von Salzen der Knallsäure

W. Beck, München

GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 20. Juni 1963 in Erlangen

Alle bekannten Fulminato-Komplexe der Übergangsmetalle [1] sind wie die homologen Cyano-Verbindungen gebaut. Als neue Vertreter konnten [Co(CNO)₆]³⁻, [Ru(CNO)₆]⁴⁻ und [Hg(CNO)₄]²⁻ nachgewiesen werden. Ein gemischter Cyano-fulminato-Komplex, Na₄[Fe(CN)₅CNO], wird aus Penta-cyanoammin- oder -aquoferat(II) und Alkalifulminat erhalten.

Nach dem Absorptionsspektrum von [Fe(CNO)₆]⁴⁻ im sichtbaren Bereich kommt dem Fulminat-Ion – übereinstimmend mit magnetischen Untersuchungen – ein starkes Ligandenfeld zu; es ist nur wenig geringer als das des Cyanid-Ions. Die IR-Spektren einfacher und komplexer Metallfulminate zeigen von 2200–2000 cm⁻¹ die C–N-Valenzschwingung und von 1200–1050 cm⁻¹ die N–O-Valenzschwingung der CNO-Liganden. Die C–N–O-Deformationsschwingungen treten bei 500–450 cm⁻¹ auf. Die C–N-Schwingung erscheint in den Fulminato-Komplexen bei höheren Wellenzahlen als bei den ionogenen Alkalifulminaten. Dies läßt darauf schließen, daß in den komplexen Fulminaten die Struktur M–C≡N–O (M = Metall-Ion) bevorzugt ist. Die IR-Spektren sprechen für eine lineare Metall–C–N–O-Anordnung.

Aryl- und Alkyl-Metallfulminate wie R₂HgCNO (R = C₆H₅, CH₃C₆H₄, C₆H₅CH₂), (C₆H₅)₂TiCNO und (C₆H₅)₃SiCNO wurden dargestellt [2]. Phenylquecksilberfulminat wird aus Diphenylquecksilber und Knallquecksilber erhalten. Arylquecksilberfulminate können auch durch Umsetzung von Quecksilberfulminat mit Arylmagnesiumbromid dargestellt werden. Triphenylsilylfulminat, das aus Triphenylchlorosilan und Silberfulminat zugänglich ist, hat eine niedrigere C–N-Valenzfrequenz als Triphenylacetonitriloxyl. Diese Frequenzerniedrigung kann durch Wechselwirkung der π-Elektronen der CN-Bindung mit den freien d-Orbitalen des Siliciumatoms erklärt werden.

[VB 733]

Primäre Elementarprozesse an angeregten organischen Molekülen

H. Schüler, Göttingen

Chemische Gesellschaft München, am 25. Juni 1963

Mit Hilfe einer speziellen Glimmentladungsröhre wurden angeregte organische Moleküle unter folgenden Bedingungen untersucht [3]:

Die Moleküle strömen. Ihr Aufenthalt im Reaktionsraum, einem Teil der positiven Säule, dauert etwa 1/60 sec. Bei der

[1] Vgl. W. Beck u. E. Schuierer, Chem. Ber. 95, 3048 (1962).

[2] Nach Untersuchungen mit E. Schuierer.

[3] Vgl. H. Schüler u. G. Arnold: Z. Naturforsch. 17a, 670 (1962); 18a, 15, 604 (1963).

gegebenen Stromdichte ($\approx 1 \text{ mA/cm}^2$) kann das Molekül nur einmal angeregt werden. Die Anregung liegt unterhalb der Ionisierungsenergie, d. h. Ionenprozesse sind von untergeordneter Bedeutung.

Da die Stoßzeiten im Entladungsraum (Druck $\approx 2 \text{ mm}$) etwa 10^{-7} sec betragen, können die angeregten Moleküle bei Vorgängen, die in 10^{-8} sec oder schneller verlaufen, als „isolierte“ Moleküle betrachtet werden.

Bei solchen Entladungen in Cyclohexan und n-Butan entstehen u. a. C_2 -, C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe, die gaschromatographisch quantitativ bestimmt werden. Wenn man dem Reaktionsraum Energien zwischen $1/2$ und $8 \cdot 10^{-2} \text{ Watt/cm}^3$ zuführt, bleiben die prozentualen Anteile der genannten Kohlenwasserstoffe konstant. Das ist ein Beweis dafür, daß hier primäre Elementarprozesse registriert werden. Es ist möglich, die Resultate quantitativ zu deuten, wenn man im angeregten Molekül Trennungen von C-C-Bindungen, H-Wanderungen und innermolekulare Stabilisierungsprozesse des „isolierten“ Moleküls annimmt. Die Wahrscheinlichkeiten, mit der diese Prozesse auftreten, verhalten sich innerhalb der Meßgenauigkeit wie ganze Zahlen, meistens wie 1, 2 und 4.

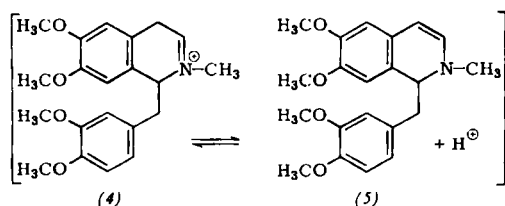
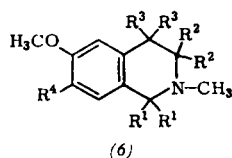
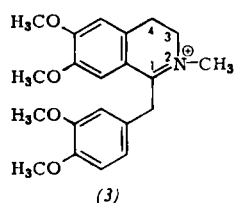
[VB 736]

Untersuchungen in der Isochinolin-Reihe

J. Knabe, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 1. Juli 1963

Nach Gadamer gelingt es nicht, im Laudanosin (1) den Heterocyclus mit $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ zu aromatisieren, sondern (1) wird an der Methylenbrücke gespalten. Mit $\text{Hg}(\text{II})$ -äthylen-diamin-tetraacetat (2) [1] wird (1) in 80-proz. Ausbeute aro-



(6a): $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{OCH}_3$

(6b): $\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$

(6c): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{CH}_3$; $\text{R}^4 = \text{OCH}_3$

(6d): $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{CH}_3$; $\text{R}^4 = \text{OCH}_3$.

[1] J. Knabe, Arch. Pharmaz. 292, 416, 652 (1959).

matisiert. Diese Reaktion kann nicht über (3) verlaufen, da es von (2) nicht angegriffen wird. Es muß daher zunächst das unter den Reaktionsbedingungen nicht faßbare (4) auftreten, das im Gleichgewicht mit dem Enamin (5) steht, welches dann leicht aromatisiert wird.

Bemerkenswert ist, wie leicht C-3 vor C-1 angegriffen wird. Um (4) oder ein Folgeprodukt fassen zu können, wurden die geminal substituierten N-Methyltetrahydroisochinoline (6a) bis (6d) synthetisiert und mit (2) dehydriert. Überraschenderweise wird (6a) unter Wanderung einer Benzylgruppe aromatisiert. Aus (6b) und (6c) bildet sich das 3,4-Dihydroisochinoliniumsalz, (6d) ergibt die 2,3-Dehydroverbindung. Letzteres stützt den postulierten Dehydrierungsverlauf. Umso unverständlicher erscheint, daß aus (6c) nicht die 2,3-Dehydroverbindung erhalten wird. Der Grund dafür könnte sein, daß aus (6c) zwar primär zum Teil die 2,3-Dehydroverbindung entsteht, daß jedoch – da der Ring infolge Blockierung der 4-Stellung nicht aromatisiert werden kann – die Doppelbindung in die 1,2-Stellung in Konjugation zum Aromaten wandert. Eine derartige Verschiebung einer Doppelbindung über den quartären Imoniumstickstoff hinweg wurde noch nicht beschrieben. Sie wurde bewiesen durch Behandlung von 1,2-Dihydro-N-methyl-papaverin mit verdünnter Säure. Dabei bildet sich ein 3,4-Dihydro-N-methylisochinoliniumsalz. Synchron mit der Verschiebung der Doppelbindung wandert der ursprünglich am C-1 haftende Dimethoxybenzylrest.

[VB 735]

Selenide und Telluride des Niobs, Tantal, Molybdäns und Wolframs

L. H. Brixner, Wilmington, Del. (USA)

GDCh-Ortsverband Köln, am 19. Juli 1963

Mit Hilfe der schon früher beschriebenen Transportreaktion [1] gelang die Darstellung der Diselenide und Ditelluride des Niobs, Tantal, Molybdäns und Wolframs in Form von Einkristallen, deren kristallographische und elektrische Eigenschaften bestimmt wurden. Da die Niob- und Tantal-Verbindungen metallische Leiter und die Molybdän- und Wolfram-Verbindungen Halbleiter sind und da die Verbindungen entweder isomorph oder strukturell sehr nahe verwandt sind, konnten feste Lösungen mit optimalen thermoelektrischen Eigenschaften hergestellt werden. Dies wurde am System $\text{W}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Se}_2$ demonstriert, bei dem die thermoelektrisch besten Verbindungen zwischen $x = 0,97$ und $0,99$ gefunden wurden. Im System $\text{W}_{x/2}\text{Mo}_{x/2}\text{Ta}_{1-x}\text{Se}_2$ wurde durch die Substitution von Molybdän für Wolfram die Gitterwärmeleitfähigkeit herabgesetzt. Durch Kombination der an sich thermoelektrisch unbrauchbaren Einzelverbindungen in Form von festen Lösungen konnten Materialien erhalten werden, die Effektivitäten ($Z = S^2 \rho^{-1} \text{K}^{-1}$) zwischen $0,5 \cdot 10^{-3}$ und $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ zeigen und die von 500 bis 700°C zur thermoelektrischen Stromerzeugung durchaus brauchbar sind.

[VB 740]

[1] L. H. Brixner, J. inorg. nuclear Chem. 24, 257 (1962).