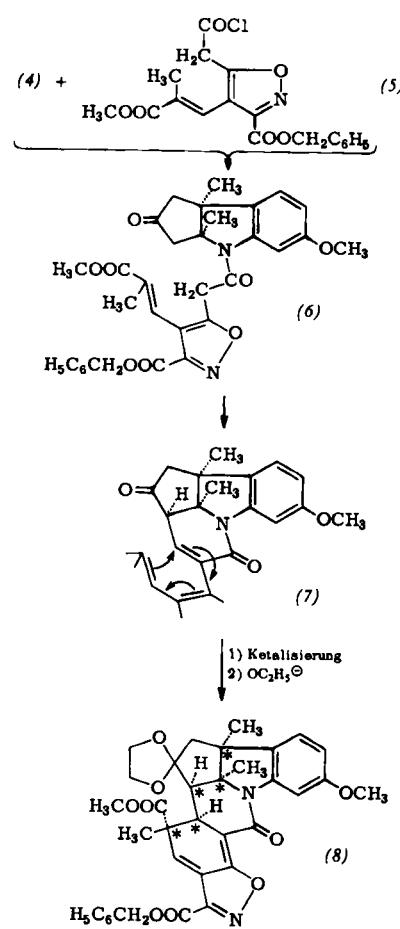


(4) wird N-acyliert mit (5), welches aus Oxalessigester in relativ wenigen, einfachen Stufen erhalten werden kann. Die exocyclische Doppelbindung von (5) ist trans-substituiert. Der sterisch begünstigte Ringschluß zu (6) gelingt überraschenderweise schon beim Erwärmen mit Dimethylformamid-diäthylacetal. 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 $[\text{Co}(\text{CNO})_6]^{3-}$, $[\text{Ru}(\text{CNO})_6]^{4-}$ und $[\text{Hg}(\text{CNO})_4]^{2-}$ nachgewiesen werden. Ein gemischter Cyano-fulminato-Komplex, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CNO}]$, wird aus Pentacyanoammin- oder -aquoferat(II) und Alkalifulminat erhalten.

Nach dem Absorptionsspektrum von $[\text{Fe}(\text{CNO})_6]^{4-}$ 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 Mettaffulminate zeigen von $2200-2000 \text{ cm}^{-1}$ die C–N-Valenzschwingung und von $1200-1050 \text{ cm}^{-1}$ die N–O-Valenzschwingung der CNO-Liganden. Die C–N–O-Deformationsschwingungen treten bei $500-450 \text{ cm}^{-1}$ 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 $\text{M}=\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}$ (M = Metall-Ion) bevorzugt ist. Die IR-Spektren sprechen für eine lineare Metall–C–N–O-Anordnung.

Aryl- und Alkyl-Metallfulminate wie RHgCNO ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCNO}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCNO}$ wurden dargestellt [2]. Phenylquecksilberfulminat wird aus Diphenylquecksilber und Knallquecksilber erhalten. Arylquecksilberfulminate können auch durch Umsetzung von Quecksilberfulminat mit Arylmagnesiumbromid dargestellt werden. Triphenylsilylfulminat, das aus Triphenylchlorsilan und Silberfulminat zugänglich ist, hat eine niedrigere C–N-Valenzfrequenz als Triphenylacetonitriloxyd. Diese Frequenzniedrigung 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 $1/60 \text{ sec}$. 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).