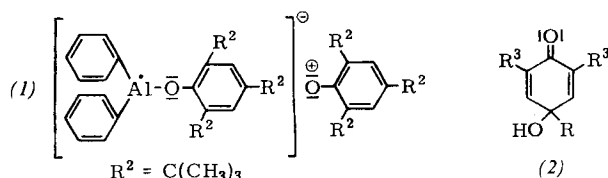


Abspaltung aus dem Lösungsmittel oder aus der metallorganischen Verbindung im wesentlichen R-R und R-H in wechselnden Mengen (insgesamt 20–100 %) ergeben. – Im System Triphenylaluminium/2.4.6-Tri-tert.butyl-phenoxyl läßt sich durch EPR-Messung ein Radikal-Komplex direkt nachweisen, für den nach Isotopenversuchen die Konstitution (1) vorgeschlagen wird. In diesem Komplex besitzt das freie Elektron am Aluminium eine endliche Spindichte; es liegt ein „mesomeres Aluminium-Radikal“ vor.

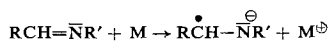


Viele sterisch gehinderte Chinone verhalten sich gegen magnesium-organische Verbindungen ebenfalls als monovalente Elektronen-Acceptoren. Beim Vereinigen der Komponenten im molaren Verhältnis beobachtet man stark-farbige, paramagnetische Komplexe noch unbekannter Struktur, die mit den entsprechenden Semichinonen nicht identisch sind und mit überschüssiger metallorganischer Verbindung RMgX sofort zerfallen. Als Endprodukte wurden neben den Chinolen (2) (25–80 %) die Hydrochinone sowie wieder die Kohlenwasserstoffe R-R und R-H (zusammen bis zu 40 %) isoliert.

Stickstoff-haltige Radikal-Anionen als Polymerisations-initiatoren

H. Ringsdorf, Marburg

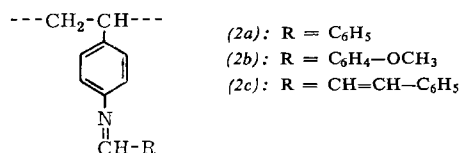
Die Umsetzung von Azomethinen mit Alkalimetallen M führt zu stickstoff-haltigen Radikal-Anionen, die sich als aktive Initiatoren für Vinyl-Polymerisationen erwiesen [101, 102].



(1a): R = C₆H₅; R' = C₆H₅, C₆H₄-OCH₃

(1b): R = C₆H₄-OCH₃; R' = C₆H₅, CH(CH₃)₂

Theoretisch kann die Polymerisation sowohl radikalisch als auch anionisch gestartet werden. Die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Art der Monomeren sowie Ergebnisse von Copolymerisationen deuten auf eine rein anionische Polymerisation hin. Die Elektronegativität der Alkalimetalle, die Struktur der Schiffchen Basen (1a) und (1b) sowie die verwendeten Lösungsmittel (z. B. Tetrahydrofuran, Toluol und n-Hexan) wirken sich auf den Polymerisationsverlauf wie folgt aus: In polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran ist die Initiatorreaktivität der Radikal-Anionen proportional der Elektropositivität der Alkalimetalle. In unpolaren Lösungsmitteln wie n-Hexan dagegen sind die weniger dissoziierten Li-Komplexe am aktivsten. Die Initiierungsgeschwindigkeit fällt außerdem mit steigender Basizität der Amin-Komponente der Schiffchen Basen, unabhängig vom Kation. Um eine Initiierung durch Elektronenübertragung zu untersuchen, wurden auch makromolekulare polyfunktionelle N-haltige Radikal-Anionen als Initiatoren verwendet, die sich von den Schiffchen Basen (2a) bis (2c) ableiten.



[101] H. Ringsdorf, J. Polymer Sci. Part C, 4, 987 (1964).

[102] H. Ringsdorf, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 846 (1963).

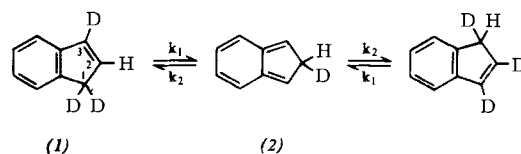
Je nach den Polymerisationsbedingungen erhält man mit den polyfunktionellen Initiatoren lösliche oder vernetzte Pfropfpolymere. Eine Initiierung durch Elektronenübertragung tritt nur bei den Di-metall-Komplexen $R^{\ominus}N^{\ominus}-CHR + 2 M^{\oplus}$ auf.

1.5-Wasserstoff-Verschiebungen im Cyclopentadien und Inden

W. Roth, Köln

Am Beispiel des 5-H-Perdeutero-cyclopentadiens haben wir die thermische Wasserstoff-Verschiebung im Cyclopentadien untersucht. Bei Temperaturen um 50 °C beobachtet man NMR-spektroskopisch eine Reorientierung des Wasserstoffs über fortlaufende 1.5-Verschiebungen, deren intramolekularer Charakter durch massenspektroskopische Analyse von Ausgangs- und Umlagerungsprodukt sichergestellt wurde. Die Geschwindigkeit der Umlagerung wurde im Temperaturbereich von 45 bis 65 °C sowohl in der Gasphase wie in der Lösung verfolgt. Die Reaktion ist erster Ordnung, wird nur unwesentlich durch die Oberfläche des Reaktionsgefäßes und die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst und läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung $k = 1,3 \times 10^{12} \cdot \exp[-(24,3 \pm 0,5) \text{ kcal/RT}] [\text{sec}^{-1}]$ ausdrücken.

Eine analoge 1.5-Wasserstoff-Verschiebung wurde im Inden beobachtet. Die Reaktion führt hier zum Isoinden, das bei 220 °C durch abermalige 1.5-Wasserstoff-Verschiebung schnell Inden zurückbildet. Das Isoinden (2) kann aber bei Isomerisierung von 1.1.3-Trideutero-inden (1) am Einbau von Deuterium in Position 2 des Indens erkannt werden:



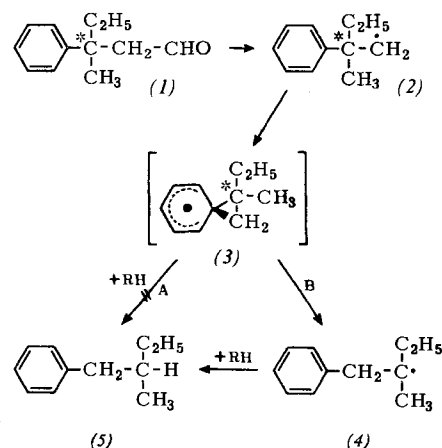
Auch diese Reaktion ist intramolekular, erster Ordnung und wird nicht durch die Gefäßwand katalysiert.

Stereochemisches Kriterium bei einer radikalischen Phenyl-Wanderung

C. Rüchardt (Vortr.) und H. Trautwein, München

Um zu klären, ob bei radikalischen Aryl-Wanderungen eine intermediäre Zwischenstufe (3) direkt mit dem H-Donator [RH = (1)] reagieren kann (Weg A) oder ob das Stadium des isomeren Radikals (4) durchlaufen wird (Weg B), wurde die Stereochemie der Decarboxylierung optisch aktiven β-Methyl-β-phenyl-valeraldehyds (1) untersucht.

Der Nachweis des Weges A wäre zugleich ein direkter Beweis für (3) als echte Zwischenstufe im Gegensatz zu einem Über-



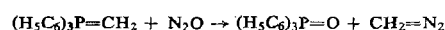
gangszustand; dies zu entscheiden ist bisher noch nicht möglich. Die an (5) beobachtete völlige Racemisierung zeigt, daß allein Weg B Bedeutung hat, da nach Weg A – wie bei entsprechenden ionischen Zwischenstufen – die optische Aktivität erhalten bleiben sollte.

Die Wanderungstendenz der Phenylgruppe in (1) ist größer als im verwandten Neophylaldehyd, wofür ein sterischer Effekt verantwortlich sein dürfte. Bei der Synthese von (1) wurde eine photochemische Arndt-Eistertsche Kettenverlängerung unter Wanderung eines optisch aktiven tertiären C-Atoms durchgeführt; für diesen Reaktionsschritt wurde vollständige Retention bewiesen.

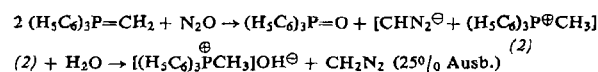
Die Olefinierung von N₂O und andere Versuche zur Diazomethan-Synthese

W. Rundel, Tübingen

Die Übertragung der Reaktion von C-Nitroso-Verbindungen mit Wittig-Reagentien zu Schiffschen Basen auf N₂O und Triphenylphosphin-methylen (1) sollte zur übersichtlichsten Diazomethan-Synthese führen:

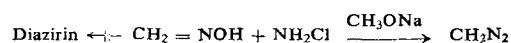


Im Versuch liefert aber erst die Hydrolyse des aus N₂O und (1) entstehenden Niederschlags Diazomethan oder Isodiazomethan. Andererseits wird Diazomethan von (1) im Verhältnis 1:1 unter Bildung eines wieder zu (Iso-)Diazomethan hydrolysierbaren Niederschlags (2) verbraucht. Die Reaktion ist somit wie folgt zu formulieren:



Der Umweg über das Diazomethyl-Anion sowie Nebenreaktionen (u. a. Reduktion von N₂O zu N₂, Anlagerung eines weiteren Methylenrests an die Diazomethan-Molekel zu Triphenylphosphin und Hydrazin-Derivaten [103]) bedingen die geringe Ausbeute. Höhere Diazoalkane, die keine RCN₂⁺-Anionen bilden, lassen sich nach dieser Methode nicht gewinnen.

Chloramin und Formaldehydoxim liefern mit 70 bis 75-proz. Ausbeute Diazomethan [104], jedoch kein cyclisches Produkt:



Beim Eintragen von Methylen-toluolsulfonylhydrazin (3) in erhitzte Kalilauge im Stickstoffstrom konnte ebenfalls Diazomethan erhalten werden, jedoch in höchstens 10-proz. Ausbeute. (3) (oder sein Dimeres?) wird nur in wäßriger Lösung aus Formaldehyd und Tosylhydrazin-hydrochlorid als farbloses mikrokristallines Produkt erhalten, das bei Berührung mit organischen Lösungsmitteln rasch unter Zersetzung verharzt. Versuche, (3) zu Carben-Reaktionen einzusetzen, blieben erfolglos; lediglich eine Hydrierung von C=C-Bindungen wurde beobachtet, vermutlich durch Nebenreaktionen [105].

Umsetzung von Perfluoromonocarbonsäuren mit Tetrachloriden der 4. Nebengruppe

P. Sartori (Vortr.) und M. Weidenbruch, Aachen

[Siehe Angew. Chem. 76, 376 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 376 (1964).]

[103] Nach G. Wittig u. M. Schlosser [Tetrahedron 18, 1023 (1962)] beim Paar Triphenylphosphin-benzyliden – Phenylidiazomethan (Dibenzalazin-Bildung) Hauptreaktion.

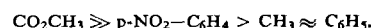
[104] W. Rundel, Angew. Chem. 74, 469 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 403 (1962).

[105] Hydrierung von Olefinen durch p-Toluolsulfonyl-hydrazin. Vgl. z. B. R. S. Dewey, J. Amer. chem. Soc. 83, 3729 (1961).

Diels-Alder-Reaktionen der 1.2.4.5-Tetrazine

J. Sauer (Vortr.) und D. Lang, München

Das aromatische System des 1.2.4.5-Tetrazins ist im 3,6-Diphenyl- (1) [106] und 3,6-Bismethoxycarbonyl-Derivat (2) [107] gegen einfache Olefine erstaunlich labil; unter Stickstoff-Freisetzung und Einbau des Olefins entstehen 1,4-Dihydropyridazine (Strukturbeweis durch Kernresonanz-Untersuchungen). Phenylacetylen und Äthylvinyläther liefern, letzterer unter Äthanol-Eliminierung, Pyridazin-Derivate. Die Reaktionsfähigkeit der Olefine gegen (1) (bei 120 °C in Nitrobenzol) nimmt in der Reihenfolge p-Methoxystyrol > Cyclopenten > Styrol > p-Nitrostyrol ~ Äthylvinyläther > α-Methylstyrol > Phenylacetylen > trans-β-Methylstyrol > Cyclohexen ab; gegen (2) (bei 30 °C in Dioxan) in der Reihenfolge: Cyclopenten ≈ Äthylen > p-Methoxystyrol > Äthylvinyläther > Styrol > 1-Hexen > p-Nitrostyrol > α-Methylstyrol > trans-4-Octen > Cyclohexen > trans-β-Methylstyrol > Acrylsäuremethylester > Phenylacetylen > cis-4-Octen > Acetylen > Acrylnitril. Die Reaktivität der Olefine gegenüber (1) und (2) ist also ähnlich der gegenüber Hexachlorcyclopentadien. Mit Styrol als Partner (bei 50 °C in Dioxan) fällt die Reaktivität 3,6-disubstituierter Tetrazine mit den Substituenten:



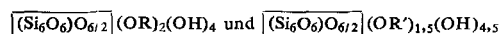
Bei der Reaktion zwischen (1) und Styrol ist die Lösungs-mittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit gering; die Aktivierungsparameter [*] stimmen mit den Werten bei anderen Diels-Alder-Additionen überein. Bei den Umsetzungen der 1.2.4.5-Tetrazine handelt es sich demnach um Diels-Alder-Reaktionen mit „inversem“ Elektronenbedarf.

Zur Anordnung der Alkoxy-Reste in lepidoiden Kieselsäureestern [**]

H. Saukel, Marburg

Die lepidoide Kieselsäure $[(Si_6O_6)O_{6/2}](OH)_6$ ist eine chemisch und strukturell definierte Verbindung bekannter Oberflächen-größe, deren Silanolgruppen sich durch die geradkettigen Alkohole Methyl- bis n-Octylalkohol verestern lassen. Auf Grund der definierten Struktur der lepidoiden Kieselsäure werden bei der Veresterung, im Gegensatz zu Silicagel, lepidoide Kieselsäureester als definierte Oberflächenverbindungen erhalten.

Theoretisch wären nach dem Si–O–Si-Abstand der Kieselsäure und dem Platzbedarf der Alkoxy-Reste Ester mit einem Verhältnis Si:OR = 1:0,5 zu erwarten. Die Versuche ergaben jedoch die lepidoiden Kieselsäureester



(für R = Methyl, Äthyl und R' = n-Propyl bis n-Octyl). Beim Methyl- und Äthylester ist jede dritte und bei den höheren Gliedern der Reihe jede vierte Silanolgruppe verestert.

Die Alkoxygruppen sind in den lepidoiden Kieselsäureestern sehr wahrscheinlich regelmäßig und so auf der Kieselsäureoberfläche angeordnet, daß ein Sättigungszustand erreicht wird, auch wenn keine vollständige Oberflächenbedeckung zustandekommt. In diesem Sättigungszustand ist keine weitere Veresterung der fixierten Silanolgruppen mehr möglich, obwohl zwischen den einzelnen Gruppen noch genügend Platz vorhanden wäre. Bei statistisch verlaufender Veresterung müßte ein Ester mit einem Verhältnis Si:OR = 1:0,4₂ erhalten werden.

[106] R. A. Carboni u. R. V. Lindsey, J. Amer. chem. Soc. 81, 4342 (1959).

[107] M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 95, 2248 (1962).

[*] E_A = 8–14[kcal/Mol]; log A = 4,2–5,8 [l/Mol·sec].

[**] Lepidoid bedeutet schuppenförmig von λεπίς = Schuppe; H. Kautsky u. R. Irnich, Z. anorg. allg. Chem. 295, 193 (1958).