

Rechnungen mit  $\Psi$  und  $\epsilon$  die Verhältnisse richtig wieder. In den Abbildungen 11 und 12 sind schon eine Reihe wellenmechanischer Aspekte berücksichtigt worden.

Wie wir oben bemerkten, wird ein  $\tilde{\Psi}$  gesucht, welches  $\Psi$  nahekommt. Dabei enthalten die Ansätze nach Gl. (u\*), wenn  $M$  klein ist, eine gewisse Willkür in der Auswahl des  $\Phi_j$ . Zuweilen werden im Rahmen der Methode der Valenzstrukturen die  $\Phi_j$  mit Valenzstrukturen identifiziert. Ein solches Vorgehen ist aber unsicher, weil man nicht immer weiß, welche Rolle die Strukturen spielen, die weggelassen worden sind. Erst wenn eine große Zahl von  $\Phi_j$ -Funktionen (wenn möglich alle!) berücksichtigt werden, kann den erhaltenen  $C_j$ -Werten eine gewisse Bedeutung beigemessen werden. Man darf nicht vergessen, daß die  $\Phi_j$ -Funktionen im Molekül nicht vorkommen, da sie keine stationären Zustände des Systems beschreiben. Die  $\Phi_j$  haben also in dieser Interpretation fiktiven Charakter, so daß auch den Resonanzenergien, die in diesem Zusammenhang oft berechnet werden, keine absolute Bedeutung zukommt, da sie von den ausgewählten  $\Phi_j$ -Funktionen abhängen. Da es nur auf  $\tilde{\Psi}$  ankommt, können ganz verschiedene  $\Phi_j$ -Systeme verwendet werden, soweit sie nur für  $M \rightarrow \infty$  die exakten  $\Psi$ -Funktionen darstellen. Mit anderen Worten: Bilder über chemische Bindungen sind nur dann zulässig, wenn eine ausreichende wellenmechanische Basis

vorhanden ist. Wir denken dabei etwa an die zuweilen gemachte Bemerkung, daß Antiparallelstellung der Elektronenspins zur Bindung führe. In Wirklichkeit ist dies nicht der Grund für eine chemische Bindung, sondern die Antiparallelstellung der Spins ist ein Kennzeichen für einen besonderen Typ von Bindung.

Schließlich läßt sich aus  $\tilde{\Psi}$  mit Hilfe der Integrale ( $z^*$ ) für das System mit  $n$  Elektronen der Schwerpunkt in der  $x$ -,

$$\int \Psi^* \begin{pmatrix} x_1 + x_2 + \dots + x_n \\ y_1 + y_2 + \dots + y_n \\ z_1 + z_2 + \dots + z_n \end{pmatrix} \Psi d\tau \quad (z^*)$$

$y$ - und  $z$ -Achse bestimmen, was Schlüsse auf Dipolmomente ermöglicht. Dabei ist zu beachten, daß dieser Schwerpunkt mit dem der positiven Kernladungen in Beziehung gebracht werden muß. Die Abhängigkeit des Dipolmoments von  $\Psi$  ist daher nicht von einfacher mathematischer Form. Zwischen der Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner und dem Dipolmoment gibt es daher keinen echten Zusammenhang. Ein Beispiel dafür ist das Kohlenmonoxyd, wo man sehr geneigt ist, der Struktur  $C \equiv O^\oplus$  eine wesentliche Bedeutung zu geben, zumal das CO dem  $N_2$  sehr ähnelt. Andererseits hat das CO ein sehr kleines Dipolmoment.

Eingegangen am 4. Januar 1965 [A 445]

## ZUSCHRIFTEN

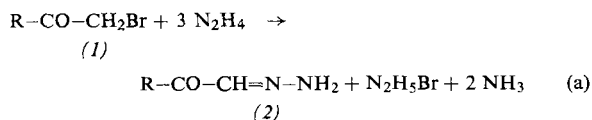
### Synthese von Diazomethylketonen ohne Anwendung von Diazomethan

Von Prof. Dr. S. Hauptmann, Chem.-Ing. M. Kluge, cand. chem. K.-D. Seidig und cand. chem. H. Wilde

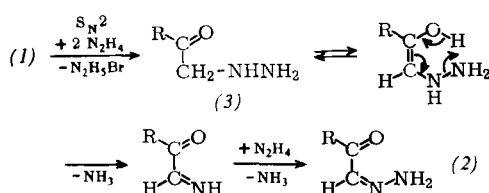
Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Diazoketone vom Typ des Benzoyl-diazomethans wurden bislang aus Säurechloriden und Diazomethan erhalten [1].

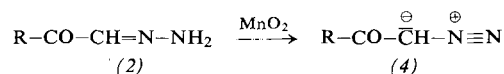
Wir fanden, daß Phenacylbromid (1) ( $R = C_6H_5$ ) mit Hydrazin in alkoholischer Lösung bei 60°C nach Gleichung (a) in



60-proz. Ausbeute zu 2-Phenyl-glyoxalmonohydrazon (2) ( $R = C_6H_5$ ) reagiert. Die Isolierung des schon von Busch und Foerst [2] dargestellten Phenacylhydrazins (3) ( $R = C_6H_5$ ) aus dem Reaktionsgemisch gelingt, wenn man unterhalb 5°C arbeitet. Dies deutet auf einen Mechanismus gemäß Schema 1. Ähnlich wie bei der Osazonbildung wird hier die oxydierende Wirkung des Hydrazins nur vorgetäuscht.



2-Phenyl-glyoxalmonohydrazon (2) ( $R = C_6H_5$ ) wird durch Mangandioxydhydrat [3] in Chloroform bei ca. 20°C in 80-proz. Ausbeute zu Benzoyl-diazomethan (4) ( $R = C_6H_5$ ) dehydriert. Neben zwanzig bereits bekannten Diazoketonen wurden auf diesem Weg die in Tabelle 1 angeführten bisher



unbekannten Diazomethylketone hergestellt. Die Ausbeuten an Hydrazonen (2) liegen zwischen 50 und 70%, die Ausbeuten bei der Dehydrierung zwischen 80 und 85%.

Tabelle 1. Bisher unbekannte Diazomethylketone (4).

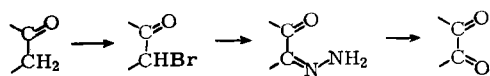
R	Fp [°C]	R	Fp [°C]
p-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46–46,5	p-CH <sub>3</sub> S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	101
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	67–68	p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	118–119
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82,5–83,5	p-NC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	142–144
p-Cyclohexyl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	107–108	3-Br-4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	133,5
p-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72,5		

Analog sind Diazoketone  $RCOC(C_6H_5)N_2$  (Azibenzil-Typ) aus Desylhalogeniden  $RCOCH(C_6H_5)X$  zugänglich, wobei allerdings die Ausbeuten an Monohydrazonen nur 30 bis 40% betragen; die in Tabelle 2 angegebenen Verbindungen wurden neu hergestellt:

Tabelle 2. Neu hergestellte Diazoketone  $R-CO-\overset{\ominus}{C}(C_6H_5)-\overset{\oplus}{N} \equiv N$ .

R	Fp [°C]
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80
p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95
p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87–88
p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	93–94

Da die Hydrazone (2) durch  $\text{HNO}_2$  leicht in die freien 1,2-Dicarbonylverbindungen übergeführt werden können, wurde so gemäß Schema 2 eine neue Methode zur Oxydation carbonyl-aktivierter Methyl- und Methylengruppen gefunden:



Schema 2

Eingegangen am 19. Mai 1965 [Z 996]

[1] B. Eistert in: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie I, S. 359 (1944).

[2] M. Busch u. W. Foerst, J. prakt. Chem. 119, 287 (1928).

[3] Hergestellt nach Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, G. Thieme, Stuttgart. Bd. 7/1, S. 178.

## Die Stereochemie von Additionen an die Dreifachbindung

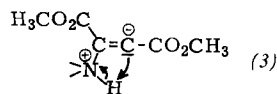
Von Priv.-Doz. Dr. E. Winterfeldt und H. Preuss

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Bei der Addition sekundärer Amine an Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurde unabhängig vom Lösungsmittel und basischen Katalysatoren stereospezifisch cis-Addition zu Produkten vom Typ (1) beobachtet. Die durch tertiäre Amine (z. B. N-Methylmorpholin) katalysierte Addition von Alkoholen dagegen liefert nahezu stereospezifisch nur trans-Additionsprodukte vom Typ (2). Die Zuordnung kann aus der chemischen Verschiebung des olefinischen Protons getroffen werden (siehe Tab.).



X	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	Piperidino	N-Aziridinyl	$\text{CH}_3\text{O}$	$(\text{CH}_3)_2\text{HCO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$
$\tau_A$	5,6	5,55	5,42	4,8	4,9	4,9	4,95
$\tau_B$	—	—	—	3,9	3,9	—	3,55



Die trans-Addition kann nach dem von Truce [2] formulierten Mechanismus leicht verstanden werden. Die cis-Addition läßt sich nach Modell (3) über eine cyclische Verschiebung deuten.

Um diese Vorstellung zu prüfen, wurde die Addition von Aziridin untersucht, weil man hier mit erhöhter Ringspannung im Komplex (3) und somit leichter Deprotonierung – eventuell schon bei der Bildung von (3) – rechnen kann. Dies sollte auch zum Teil zu einer trans-Addition Anlaß geben.

Tatsächlich wurde, wie auch Dolfini [1] fand, in 10-proz. Ausbeute neben 90% cis-Addukt (Solvens: Äther) das trans-Additionsprodukt (2) erhalten. In Übereinstimmung mit Modell (3) liefert auch die thermische, nicht-katalysierte Addition von Alkoholen vorwiegend cis-Additionsprodukte (1). Die Konfigurationsstabilität der trans-Additionsprodukte unter den Reaktionsbedingungen ist gesichert.

Diese Befunde stehen im Einklang mit Beobachtungen von Jones und Whiting an Hydroxyacetylencarbonestern [3] und

widerlegen für sekundäre Amine die von Hendrickson [4] aufgestellte Behauptung, daß Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff immer trans-Additionsprodukte liefern.

Eingegangen am 20. Mai 1965 [Z 997]

[1] J. E. Dolfini, J. org. Chemistry 30, 1298 (1965).

[2] W. E. Truce, H. G. Klein u. R. B. Kruse, J. Amer. chem. Soc. 83, 4636 (1961).

[3] E. R. H. Jones u. M. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1949, 1423.

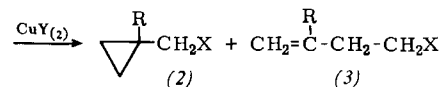
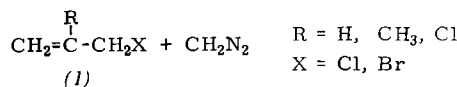
[4] J. B. Hendrickson et al., J. Amer. chem. Soc. 86, 107 (1964).

## Umsetzung von Allylhalogeniden mit Diazomethan unter Kupfersalz-Katalyse

Von Prof. Dr. W. Kirmse und Dipl.-Chem. M. Kapps

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die katalytische Zersetzung von Diazomethan durch Kupfersalze in Gegenwart von Olefinen [1] oder Aromaten [2] führt unter  $\text{CH}_2$ -Anlagerung zu Cyclopropan- bzw. Cycloheptatrien-Derivaten. Bei Anwendung dieser Methode auf Allylhalogenide (1) erhielten wir neben Cyclopropyl-methylhalogeniden (2) auch 4-Halogenbutene (3); die Gesamtaus-

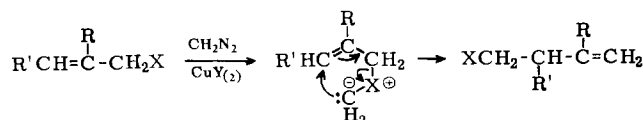


beuten, bezogen auf Diazomethan, liegen zwischen 20 und 60%.

Mit  $\text{X} = \text{Cl}$  überwiegt (2) unter den Reaktionsprodukten, mit  $\text{X} = \text{Br}$  wird (3) bevorzugt gebildet. Ebenso drängt  $\text{R} = \text{Cl}$  die Bildung von (2) zugunsten von (3) zurück. Als Kataly-

satoren sind zahlreiche wasserfreie Salze des ein- und zweiwertigen Kupfers brauchbar. Bei Verwendung von  $\text{Cu(I)}$ -halogeniden tritt kein Austausch mit dem Halogen des Allylhalogenids ein.

Die Bildung von (2) entspricht bekannten Beispielen [1] und verläuft auch hier stereospezifisch [3]. (3) entsteht weder durch Umlagerung von (2) noch durch Einschlebung von  $\text{CH}_2$  in die  $\text{C-X}$ -Bindung, wie sie bei der Photolyse von Diazomethan in Gegenwart von Alkylhalogeniden eintritt [4]. An deuterierten methylsubstituierten Verbindungen konnten wir zeigen, daß (3) unter vollständiger Allylumlagerung gebildet wird. Wir deuten diese ungewöhnliche Reaktion als elektrophilen Angriff von  $\text{CH}_2$  auf das Halogen mit anschließender  $\text{S}_{\text{N}}1'$ -Reaktion:



Eingegangen am 31. Mai 1965 [Z 1]

[1] M. F. Dull u. P. G. Abend, J. Amer. chem. Soc. 81, 2588 (1959); G. Wittig u. K. Schwarzenbach, Liebigs Ann. Chem. 650, 1 (1962); W. Roth, ibid. 671, 10 (1964); W. v. E. Doering u.