

vorgänge in diesen Schichten können maßgeblich den Verlauf des Angriffs bestimmen. Bei der primären Schicht werden in erster Linie noch die Transportbedingungen der Metallatome im Metallgitter und die Bindungsenergie in der Chemisorptionsschicht – von ihren Störstellen abgesehen – für den weiteren Phasenübergang maßgebend sein^[102]. Bei den unedlen Metallen (Al, Ti, Zr usw.) wird jede Störstelle nach Gl. (p) neu zur Oxidbildung führen. Die Passivschicht wird sich also dauernd verstärken, jedoch wegen der immer größeren Diffusionswege mit abnehmender Geschwindigkeit. Schließlich kann ein stationärer Zustand eintreten, in dem die

[102] Sauerstoff-Chemisorptionsschichten können noch insofern besonders stabil sein, weil hier eine lokalisierte Bindung an das Metall und eine Querverbindung der Sauerstoffatome untereinander denkbar ist. Vgl. K. Schwabe u. Ch. Weissmantel, Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 5, 23 (1963).

Verstärkung der Schicht bei wachsender Spannung die erhöhte Transportgeschwindigkeit kompensiert, so daß eine von der Spannung unabhängige Stromstärke gemessen wird^[103]. Untersuchungen an Metall-Legierungen sind daher noch viel schwieriger zu deuten^[104].

Eingegangen am 1. Februar 1965 [A 484]

[103] Untersuchungen an Zink in gesättigten Zinksulfat-Lösungen: K. Schwabe u. F. Lohmann, Z. physik. Chem. 215, 158 (1960/61).

[104] H. H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control. Wiley, New York-London 1963; Corrosion Handbook. Wiley, New York 1948, S. 617; F. Tödt: Korrosion und Korrosionsschutz. W. de Gruyter, Berlin 1961; N. D. Tomašov, R. M. Al'tovskij: Korrosion und Korrosionsschutz des Titans (russ.), Mašgiz, Moskau 1963; G. P. Černova u. N. D. Tomašov, Z. physik. Chem. 226, 136 (1964).

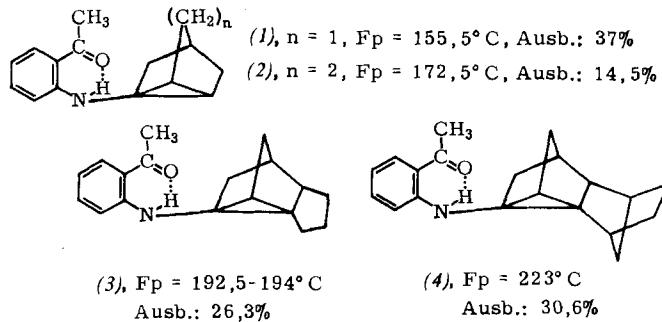
ZUSCHRIFTEN

Synthese von Nortricyclenen aus Bicycloketonen in einstufiger Reaktion

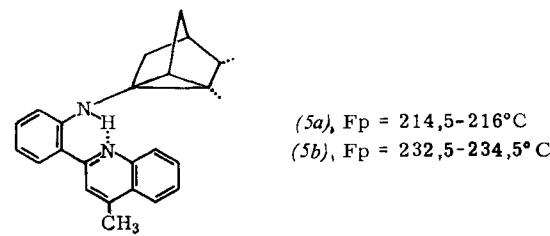
Von Prof. Dr. G. Kempfer^[1], Prof. Dr. M. Mühlstädt und Dipl.-Chem. D. Heilmann

Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Wir fanden, daß sich Verbindungen mit dem Gerüst des Nortricyclens (Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptans) in einstufiger Reaktion bilden, wenn man Norcampher, Bicyclo[2.2.2]octan-2-on, 5,6-exo-Trimethylen-norcampher oder exo,endo-1,4; 5,8-Dimethano-2-decalon mit o-Aminoacetophenon-hydrochlorid umsetzt. Produkte sind die Verbindungen (1) bis (4), wobei (2) das Ringgerüst des Homotricyclens (Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]octans) enthält.



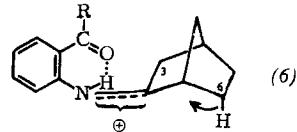
Die Verbindungen (1) und (3) reagieren mit weiterem o-Aminoketon-hydrochlorid zu den N-Nortricyclyl-substituierten o-Flavanilinen des Typs (5a) oder (5b), die auch als Nebenprodukte bei der Darstellung von (1) und (3) anfallen.



30 mMol Bicycloketon und 20 mMol o-Aminoacetophenon-hydrochlorid werden bei 155-170°C nach dem Hydrochloridverfahren^[2] umgesetzt. Beim Anreiben mit Äthanol/Petroläther kristallisieren die Verbindungen (1)-(4); die Nebenprodukte vom Typ (5) werden durch fraktionierende Kristallisation abgetrennt.

Die Strukturen der Verbindungen (1) bis (5) ergeben sich aus der Elementaranalyse, der massenspektrometrischen Molekulargewichtsbestimmung, dem NMR-Spektrum [keine olefinischen Protonen, Verhältnis aromatische: aliphatische Protonen des tricyclischen Systems = 4:9 für (1) und 4:11 für (2)] sowie aus den UV- und IR-Spektren.

Wir nehmen an, daß die Reaktion mit dem nucleophilen Angriff des Aminoketons an der Carbonylgruppe des bicyclischen Ketons beginnt, dem sich die Abspaltung der entstandenen, unter den Reaktionsbedingungen protonisierten OH-Gruppe anschließt. Vorstufe für (1) wäre dann das mesomere Kation (6)^[3]



Ein Derivat des in (3) enthaltenen tetracyclischen Gerüsts wurde bereits von Schleyer^[4] synthetisiert, allerdings nur mit 1,5 % Ausbeute. Das in (4) enthaltene pentacyclische Gerüst ist dagegen unseres Wissens bisher nicht bekannt gewesen.

Eingegangen am 21. Oktober 1965 [Z 113]

[1] Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Pädagogischen Hochschule, Potsdam-Sanssouci.

[2] G. Kempfer, P. Andratschke, D. Heilmann, H. Krausmann u. M. Mietasch, Chem. Ber. 97, 16 (1964); G. Kempfer u. S. Hirschberg, ibid. 98, 419 (1965); G. Kempfer, Habilitationsschrift, Universität Leipzig, 1964.

[3] Versuche mit anderen Aminhydrochloriden ergaben, daß die zur Stickstoff-Funktion o-ständige R-CO-Gruppe für die hier beschriebenen Synthesen offenbar unentbehrlich ist.

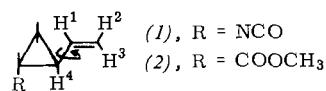
[4] L. Kaplan, H. Kwart u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 82, 2341 (1960).

Rotationsisomerie in vinylsubstituierten Cyclopropanen

Von Dr. H. Günther und Dipl.-Chem. D. Wendisch

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Winkelabhängigkeit vicinaler H,H-Kopplungen ist zur NMR-spektroskopischen Konformationsanalyse von Äthanen, Propenen und Butadienen benutzt worden^[1]. Wir haben nach dieser Methode die Rotationsisomerie der Vinylgruppe im trans-2-Vinylcyclopropylisocyanat (1)^[2] und im trans-2-Vinylcyclopropylcarbonsäure-methylester (2)^[2] untersucht (Tabelle).



	Temp. [°C]	J_{14} [Hz]	$\Delta\nu_1$ [Hz] [a]	$\Delta\nu_2$ [Hz]	$\Delta\nu_3$ [Hz]	pA	pB = pB'
(1)	+37	7,82	+8,29	+0,40	-1,97	0,53	0,23
	-40	8,50				0,61	0,20
(2)	+37	8,17	+7,71	-0,31	-2,23	0,58	0,21
	-40	9,03				0,67	0,16

[a] Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in CS_2 (20 Vol-%) mit einem Varian-A-60-Spektrometer bei 60 MHz aufgenommen. p_i = Molenbrüche der Rotameren (siehe Text). Positives $\Delta\nu_i$ bedeutet eine Verschiebung nach hohem Feld.

Nach Ergebnissen beim Dicyclopropyl^[3] hat man bei (1) und (2) bezüglich der Orientierung der Vinylgruppe relativ zum Dreiring mit einem Gleichgewicht zwischen einer s-trans-Form (A, $\Theta \approx 180^\circ$)^[4] und zwei energiegleichen ($p_B = p_{B'}$) gauche-Formen (B, $\Theta \approx 40^\circ$; B', $\Theta \approx 320^\circ$) zu rechnen. Da der Übergang zwischen den Rotameren A, B und B' im untersuchten Temperaturbereich schnell ist, beobachtet man für die Kopplungskonstante J_{14} nur einen Mittelwert:

$$J_{14} = p_A J_{14}^{\text{trans}} + 2 p_B J_{14}^{\text{gauche}} \quad (\text{a})$$

wobei $J_{14}^{\text{trans}} \gg J_{14}^{\text{gauche}}$ ist. Haben alle Rotameren gleiche Energie (Gl. (b)),

$$p_A = p_B = p_{B'} = 1/3; J_{14} = 1/3 J_{14}^{\text{trans}} + 2/3 J_{14}^{\text{gauche}} \quad (\text{b})$$

so beträgt der Wert für J_{14} ca. 6 Hz^[5]. Die gemessenen Kopplungskonstanten zeigen danach für (1) und (2) eine Bevorzugung der s-trans-Form an, die beim Übergang von +37 °C auf -40 °C zunimmt. Die Änderungen $\Delta\nu_i$ der chemischen Verschiebungen mit abnehmender Temperatur sind damit vereinbar und dürften ihre Ursache in den diamagnetischen Anisotropie des Cyclopropanringes haben.

Mit einem Wert von 12 Hz für J_{14}^{trans} ^[6] lassen sich J_{14}^{gauche} nach der Beziehung (b) und die Gleichgewichtskonzentrationen der Rotameren nach der Beziehung (a) abschätzen. Mit $K = p_A/p_B$ für die Gleichgewichtskonstante erhält man aus deren Temperaturabhängigkeit die Energiedifferenz ΔH zwischen gauche- und s-trans-Form. Für (1) beträgt sie ca. 0,6 kcal/Mol und für (2) ca. 0,7 kcal/Mol.

eingegangen am 3. Dezember 1965 [Z 133]

[1] H. S. Gutowsky, Pure appl. Chem. 7, 93 (1963); A. A. Bothner-By, S. Castellano u. H. Günther, J. Amer. chem. Soc. 87, 2439 (1965); A. A. Bothner-By u. R. K. Harris, ibid. 87, 3445, 3451 (1965).

[2] E. Vogel, R. Erb, G. Lenz u. A. A. Bothner-By, Liebigs Ann. Chem. 682, 1 (1965).

[3] O. Bastiansen u. A. de Meijere, Angew. Chem. 78, 142 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 124 (1966).

[4] Θ ist der Torsionswinkel.

[5] H. Günther u. H. Klose, unveröffentlichte Messungen an methyl-substituierten Cyclopropanen.

[6] A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin u. H. Günther, J. Amer. chem. Soc. 84, 2748 (1962).

Neue Azido-Metall-Komplexe^[1]

Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck, Dr. E. Schuierer und Dipl.-Chem. K. Feldl

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

In Fortführung früherer Untersuchungen^[2] konnten wir die folgenden komplexen Azide von Platin(II), Platin(IV) und Gold(III) in wäßriger Lösung durch Umsetzung der entsprechenden Chlorokomplexe mit Natriumazid und Fällen der

Azidometallat-Anionen mit Tetraphenylarsoniumchlorid darstellen:

Orangerotes Tetraphenylarsonium-tetraazidoplatinat(II), $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]\text{H}_2\text{O}$, Zers.-P. = 185 °C, aus einer Lösung (80 °C) von $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und NaN_3 (Molverhältnis 1:100). Orangegelbes Tetraphenylarsonium-hexaaazidoplatinat(IV), $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$, Zers.-P. = 205 °C, aus Hexachloroplatin(IV)-säure und NaN_3 . Braunrotes $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}[\text{Au}(\text{N}_3)_4]]$, Zers.-P. = 145 °C, aus $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ und NaN_3 (Molverhältnis 1:40).

Die Verbindungen können aus Aceton/Wasser oder Methylchlorid/Petroläther umkristallisiert werden. Die Azidometallat-Anionen $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ und $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ sind erwartungsgemäß diamagnetisch (gemessen in Aceton oder Nitrobenzol)^[3]. Eine wäßrige Lösung von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ reagiert wie Azidopalladat(II)^[2] mit Triphenylphosphin zu farblosem Bis(triphenylphosphin)-platin(II)-diazid, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$, Zers.-P. = 225 °C.

Nach der Umsetzung von Cadmium(II)-sulfat mit NaN_3 (Molverhältnis 1:15) lässt sich mit Tetraphenylphosphoniumchlorid farbloses $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}] [\text{Cd}_2(\text{N}_3)_5]\text{H}_2\text{O}$ (Zers.-P. = 265 bis 266 °C) ausfällen.

Die kristallinen Komplexsalze mit den großvolumigen Kationen sind thermisch recht stabil und nicht berührungsempfindlich; sie verpuffen jedoch heftig in der Flamme.

In den IR-Spektren der Azidokomplexe von Platin und Gold treten die symmetrischen und asymmetrischen N_3 -Valenzschwingungen um 1270 und 2030 cm^{-1} auf, während bei der Cadmiumverbindung ebenso wie bei $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]$ ^[2] weitere $\nu_{as}\text{N}_3$ -Banden bei größeren Wellenzahlen beobachtet werden, die wahrscheinlich Azidobrücken zuzuordnen sind^[4]. Benzylquecksilberazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgN}_3$, [aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HgCl}$ und NaN_3 in wasserfreiem Methanol; Zers.-P. = 120 °C] und Diphenylthalliumazid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TlN}_3$, [aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TlF}$ und NaN_3 in Wasser; Zers.-P. = 321 °C] gleichen in ihren Eigenschaften (Löslichkeit, thermische Stabilität) weitgehend den entsprechenden Fulminaten^[5].

Eingegangen am 16. November und 15. Dezember 1965 [Z 123]

[1] 12. Mitteilung über Pseudohalogen-Metall-Verbindungen. — 11. Mitteilung: W. Beck, W. Hieber u. G. Neumair, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] W. Beck, K. Feldl u. E. Schuierer, Angew. Chem. 77, 458 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 439 (1965).

[3] Nach der NMR-Methode, vgl. H. P. Fritz u. K. Schwarzhans, J. organomet. Chemistry 1, 208 (1964).

[4] Für einen Kupfer-Komplex $\text{NR}_4[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5]$, M. Straumanis u. A. Cirulis, Z. anorg. allg. Chem. 252, 9 (1943), wurden bereits früher Azidobrücken angenommen. Grundsätzlich ist beim Vorliegen von Azidobrücken neben der Verknüpfung über das α -Stickstoffatom auch die Struktur $\text{M}-\text{N}-\text{N}-\text{N}-\text{M}$ zu diskutieren.

[5] W. Beck u. E. Schuierer, J. organomet. Chemistry 3, 55 (1965).

Reaktion des Wolframhexacarbonyls mit dem Azid-Ion^[1]

Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck und Dipl.-Chem. H. S. Smedal

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

Wolframhexacarbonyl reagiert mit Alkali- oder Tetraalkylammonium-halogeniden oder -pseudohalogeniden $\text{M}^{\text{I}}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Halogen}, \text{NCS}$) unter Eliminierung eines CO-Liganden zu Verbindungen des Typs $\text{M}^{\text{I}}[\text{W}(\text{CO})_5\text{X}]$ ^[2]. Aus Tetraäthylammoniumazid^[3] und $\text{W}(\text{CO})_6$ [Molverhältnis 1:1,5; 80 °C in Diäthylenglykoldimethyläther (Diglym)] entsteht jedoch gelbes, diamagnetisches Tetraäthylammonium-isocyanatopentacarbonylwolframat(0), $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]$. Das Anion $[\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$ ist auch direkt aus $\text{W}(\text{CO})_6$ und Kaliumcyanat in Diglym bei 100 °C zugänglich und kann mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Äthanol/Wasser als zi-