



	Temp. [°C]	J ₁₄ [Hz]	Δv ₁ [Hz] [a]	Δv ₂ [Hz]	Δv ₃ [Hz]	p _A	p _B = p _{B'}
(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 ¹H-NMR-Spektren wurden in CS₂ (20 Vol-%) mit einem Varian-A-60-Spektrometer bei 60 MHz aufgenommen. p_i = Molenbrüche der Rotameren (siehe Text). Positives Δv_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, Θ ≈ 180°)^[4] und zwei energiegleichen (p_B = p_{B'}) gauche-Formen (B, Θ ≈ 40°; B', Θ ≈ 320°) zu rechnen. Da der Übergang zwischen den Rotameren A, B und B' im untersuchten Temperaturbereich schnell ist, beobachtet man für die Kopplungskonstante J₁₄ nur einen Mittelwert:

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

wobei J₁₄^{trans} ≫ J₁₄^{gauche} ist. Haben alle Rotameren gleiche Energie (Gl. (b)),

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

so beträgt der Wert für J₁₄ 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 Δv_i der chemischen Verschiebungen mit abnehmender Temperatur sind damit vereinbar und dürften ihre Ursache in der diamagnetischen Anisotropie des Cyclopropanringes haben.

Mit einem Wert von 12 Hz für J₁₄^{trans}^[6] lassen sich J₁₄^{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. Feldt

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 Fällern der

Azidometallat-Anionen mit Tetraphenylarsoniumchlorid darstellen:

Orangerotes Tetraphenylarsonium - tetraazidoplatinat(II), [(C₆H₅)₄As]₂[Pt(N₃)₄]·H₂O, Zers.-P. = 185 °C, aus einer Lösung (80 °C) von K₂[PtCl₄] und NaN₃ (Molverhältnis 1:100). Orangegelbes Tetraphenylarsonium-hexaazidoplatinat(IV), [(C₆H₅)₄As]₂[Pt(N₃)₆], Zers.-P. = 205 °C, aus Hexachloroplatin(IV)-säure und NaN₃. Braunrotes [(C₆H₅)₄As][Au(N₃)₄], Zers.-P. = 145 °C, aus K[AuCl₄] und NaN₃ (Molverhältnis 1:40).

Die Verbindungen können aus Aceton/Wasser oder Methylchlorid/Petroläther umkristallisiert werden. Die Azidometallat-Anionen [Pt(N₃)₄]²⁻, [Pt(N₃)₆]²⁻ und [Au(N₃)₄]⁻ sind erwartungsgemäß diamagnetisch (gemessen in Aceton oder Nitrobenzol)^[3]. Eine wäßrige Lösung von [Pt(N₃)₄]²⁻ reagiert wie Azidopalladat(II)^[2] mit Triphenylphosphin zu farblosem Bis(triphenylphosphin)-platin(II)-diazid, [(C₆H₅)₃P]₂Pt(N₃)₂, Zers.-P. = 225 °C.

Nach der Umsetzung von Cadmium(II)-sulfat mit NaN₃ (Molverhältnis 1:15) läßt sich mit Tetraphenylphosphoniumchlorid farbloses [(C₆H₅)₄P][Cd₂(N₃)₅]·H₂O (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 N₃-Valenzschwingungen um 1270 und 2030 cm⁻¹ auf, während bei der Cadmiumverbindung ebenso wie bei [(C₆H₅)₄As]₂[Pd₂(N₃)₆]^[2] weitere ν_{as}N₃-Banden bei größeren Wellenzahlen beobachtet werden, die wahrscheinlich Azidobrücken zuzuordnen sind^[4]. Benzylquecksilberazid, C₆H₅CH₂HgN₃, [aus C₆H₅CH₂HgCl und NaN₃ in wasserfreiem Methanol; Zers.-P. = 120 °C] und Diphenylthalliumazid, (C₆H₅)₂TlN₃, [aus (C₆H₅)₂TlF und NaN₃ 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. Feldt 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. Schwarzhaus, J. organomet. Chemistry 1, 208 (1964).

[4] Für einen Kupfer-Komplex NR₄[Cu₂(N₃)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 M—N—N—N—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 M¹X (X = Halogen, NCS) unter Eliminierung eines CO-Liganden zu Verbindungen des Typs M¹[W(CO)₅X]^[2]. Aus Tetraäthylammoniumazid^[3] und W(CO)₆ [Molverhältnis 1:1,5; 80 °C in Diäthylenglykoldimethyläther (Diglym)] entsteht jedoch gelbes, diamagnetisches Tetraäthylammonium-isocyanatopentacarbonylwolframat(0), [N(C₂H₅)₄][W(CO)₅NCO]. Das Anion [W(CO)₅NCO]⁻ ist auch direkt aus W(CO)₆ und Kaliumcyanat in Diglym bei 100 °C zugänglich und kann mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Äthanol/Wasser als zi-

tronengelbes, kristallines $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]$, $\text{Fp} = 157^\circ\text{C}$ (Zers.), gefällt werden. Dieses in Äthanol, Aceton und Tetrahydrofuran lösliche Komplexsalz stimmt nach Analyse und IR-Spektrum überein mit dem Produkt aus $\text{W}(\text{CO})_6$, Azid und $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$. Nach Leitfähigkeits- sowie Ionen-gewichtsbestimmungen ist das Salz $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]$ in Nitrobenzol weitgehend dissoziiert ($\text{MG}_{\text{gef.}} = 377$). Das IR-Spektrum des $[\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$ -Anions (in Aceton) zeigt, wie für C_{4v} -Symmetrie zu erwarten, drei CO-Banden bei 2067 (s), 1927(st) und 1868(m) cm^{-1} , sowie die pseudoasymmetrische und symmetrische NCO-Valenzschwingung bei 2236(m) und 1323(m) cm^{-1} [4]. Die Lage der $\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ - und $\nu_{\text{s}}\text{NCO}$ -Schwingungen weist das Anion $[\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$ als Isocyanatokomplex mit W-NCO-Bindung aus.

Wahrscheinlich verläuft die Reaktion des $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Azid unter nucleophilem Angriff des Azids an einem CO-Liganden, Abspaltung von Stickstoff und Umlagerung zum stabilen Isocyanat (analog zum Säureazidabbau nach Curtius). Reaktionen von Metallcarbonylen mit nucleophilem Angriff am komplex gebundenen Kohlenmonoxid wurden in jüngster Zeit mehrfach — mit $\text{W}(\text{CO})_6$ erstmals bei der Umsetzung mit Carbanionen [5] — beobachtet [6].

Eingegangen am 15. Dezember 1965 [Z 124]

[1] 13. Mitteilung über Pseudohalogen-Metall-Verbindungen. — 12. Mitteilung: W. Beck, E. Schuierer u. K. Feldt, Angew. Chem. 78, 267 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, (1966), Heft 2.

[2] E. O. Fischer u. K. Öfele, Chem. Ber. 93, 1156 (1960); E. W. Abel, I. S. Butler u. J. G. Reid, J. chem. Soc. (London) 1963, 2068; A. Wojcicki u. M. F. Farona, J. inorg. nuclear Chem. 26, 2289 (1964).

[3] Dargestellt nach V. Gutmann, G. Hampel u. O. Leitmann, Mh. Chem. 95, 1034 (1964).

[4] $\nu_{\text{s}}\text{NCO}$ aus dem IR-Spektrum von festem $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]$ (in KBr).

[5] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964).

[6] Th. Kruck u. M. Noack, Chem. Ber. 97, 1693 (1964).

Neue Tieftemperatur-Initiatoren

Von Priv.-Doz. Dr. Ch. Rüchardt, Dipl.-Chem. H. Böck und Dipl.-Chem. I. Ruthardt

Institut für Organische Chemie der Universität München

Peroxy-carbonsäure-tert.butylester (1), die in α -Stellung zur Carboxylgruppe Aryloxy- oder Alkyloxygruppen oder die entsprechenden Schwefelfunktionen tragen, wurden aus den Säurechloriden und tert. Butylhydroperoxid nach Schotten-Baumann oder mit Pyridin in Petroläther, Äther, Methylenchlorid oder Benzol bei -20°C in guten Ausbeuten erhalten und durch Spektren und Elementaranalyse charakterisiert. Sie thermolysieren bis zu 50000-mal rascher als tert. Butylperoxyacetat oder andere einfache Perester und besitzen daher als Tieftemperatur-Initiatoren Bedeutung. Produktanalysen, Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsparameter und Polymerisationsversuche mit Styrol oder Acrylnitril sprechen für eine homolytische Fragmentierung [1] als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Da die Verbindungen mit einem sauerstoff-haltigen Substituenten rascher zerfallen als die entsprechenden Schwefelderivate und die Alkoxyverbindungen rascher als die Aryloxyverbindungen, ist anzunehmen, daß ein polarer Effekt [1] für die thermische Labilität dieser Verbindungen verantwortlich ist. Acyloxygruppen üben den gleichen Einfluß schwächer aus.

Die Verbindungen sollten nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen und in kleinen Mengen (Gramm) hergestellt werden, da einige von ihnen bereits bei Raumtemperatur verpuffen können. Explosionen traten bisher nicht auf [2].

Halbwertszeiten der Perester (1) in Äthylbenzol.

$\text{X}-\text{CR}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (1)

X [a]	$t_{1/2}$ [min]
R = H; $70,5^\circ\text{C}$	
H (38; 17)	ca. 45000
2,4,5-Trichlor- $\text{C}_6\text{H}_2-\text{O}-$	200
4- $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ (31; 13)	171
2,4-Dichlor- $\text{C}_6\text{H}_3-\text{O}-$	123
4- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	72
4- $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	45
4- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	40
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-$	30
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-$ (27; 4)	26
4- $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	16
4- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ (25; -1)	8
R = H; $40,0^\circ\text{C}$	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{S}-$ (24; -2,5)	440
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{O}-$ (24; 2)	86
$\text{CH}_3-\text{O}-$ (25; 4)	52
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-$ (25; 3,5)	39
i- $\text{C}_3\text{H}_7-\text{O}-$ (24; 2)	24
R = CH_3 ; $40,0^\circ\text{C}$	
4- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	16

[a] In Klammern sind ΔH^\ddagger [kcal/Mol] und ΔS^\ddagger [cal-Grad $^{-1}$ Mol $^{-1}$] angegeben.

Eingegangen am 14. Dezember 1965 [Z 125]

[1] Übersicht und Literatur: C. Rüchardt, Fortschr. chem. Forsch., im Druck.

[2] Die in der Tabelle aufgeführten, bei 70°C zerfallenden Verbindungen lassen sich auch in Mengen von 50–100 g darstellen und handhaben, wenn man durch intensive Kühlung die Temperatur auf 0°C oder darunter hält. Größere Mengen wurden bisher nicht bereitet. Darstellung und Lagerung der labileren α -Alkoxyperacetate in größeren Ansätzen führe man nur in verdünnter Lösung und bei -20°C durch.

Ein stabiles Methylen-norcaradien

Von Prof. Dr. H. Prinzbach [1], Dipl.-Chem. U. Fischer und Dipl.-Chem. R. Cruse

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Berechnungen an einem einfachen Modell [2] für die Molekülgeometrie von Dibenzosquifulvalen (4a) [3] zeigen, daß sich die Wirkungssphären der H-Atome in den Stellungen 1 und 6 sowie 3' und 6' bei koplanarer Lage von Fluorenyliden- und Cycloheptatrienyliden-Teil der Molekel zwar beträchtlich durchdringen werden, daß eine angenähert ebene Konformation aber trotzdem nicht unwahrscheinlich ist. Dagegen kann das 1,6-Dimethyldibenzosquifulvalen (4b) nach einer analogen Modellrechnung eine auch nur angenähert ebene Konformation kaum mehr einnehmen. Der Versuch, (4b) zu synthetisieren, sollte daher die Methylen-norcaradien-Struktur (3b) ergeben. Wir haben hierfür die experimentelle Bestätigung erbracht.

