

tronengelbes, kristallines $[As(C_6H_5)_4][W(CO)_5NCO]$, Fp = 157 °C (Zers.), gefällt werden. Dieses in Äthanol, Aceton und Tetrahydrofuran lösliche Komplexsalz stimmt nach Analyse und IR-Spektrum überein mit dem Produkt aus $W(CO)_6$, Azid und $As(C_6H_5)_4Cl$. Nach Leitfähigkeits- sowie Ionen-gewichtsbestimmungen ist das Salz $[As(C_6H_5)_4][W(CO)_5NCO]$ in Nitrobenzol weitgehend dissoziert ($MG_{gef.} = 377$). Das IR-Spektrum des $[W(CO)_5NCO]^-$ -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 $\nu_{as}NCO^-$ und ν_sNCO^- -Schwingungen weist das Anion $[W(CO)_5NCO]^-$ als Isocyanatokomplex mit W-NCO-Bindung aus.

Wahrscheinlich verläuft die Reaktion des $W(CO)_6$ 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 komplexbundenen Kohlenmonoxid wurden in jüngster Zeit mehrfach – mit $W(CO)_6$ 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. Feldl*, 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] vsNCO aus dem IR-Spektrum von festem $[As(C_6H_5)_4][W(CO)_5NCO]$ (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

Peroxykarbonsäure-tert.butylester (1), die in α -Stellung zur Carboxylgruppe Aryloxy- oder Alkoxygruppen 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 Schwefeldeivate 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 Äthylibenzol.

X—CR₂—CO—O—O—C(CH₃)₃ (1)

X [a]	t _{1/2} [min]
R = H; 70,5 °C	
H (38; 17)	ca. 45000
2,4,5-Trichlor-C ₆ H ₂ —O—	200
4-NO ₂ —C ₆ H ₄ —O— (31; 13)	171
2,4-Dichlor-C ₆ H ₃ —O—	123
4-C ₂ H ₅ O—CO—C ₆ H ₄ —O—	72
4-Br—C ₆ H ₄ —O—	45
4-Cl—C ₆ H ₄ —O—	40
C ₆ H ₅ —S—	30
C ₆ H ₅ —O— (27; 4)	26
4-CH ₃ —C ₆ H ₄ —O—	16
4-CH ₃ O—C ₆ H ₄ —O— (25; -1)	8
R = H; 40,0 °C	
C ₆ H ₅ —CH ₂ —S— (24; -2,5)	440
C ₆ H ₅ —CH ₂ —O— (24; 2)	86
CH ₃ —O— (25; 4)	52
C ₂ H ₅ —O— (25; 3,5)	39
i-C ₃ H ₇ —O— (24; 2)	24
R = CH ₃ ; 40,0 °C	
4-Cl—C ₆ H ₄ —O—	16

[a] In Klammern sind $\Delta H \neq$ [kcal/Mol] und $\Delta S \neq$ [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 -Alkoxyacetate in größeren Ansätzen führt 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 Molekellegeometrie von Dibenzosesquifulvalen (4a)^[3] zeigen, daß sich die Wirkungssphären der H-Atome in den Stellungen 1 und 6 sowie 3'' und 6' bei koplanarer Lage von Fluorenylidien- und Cycloheptatrienyliden-Teil der Moleköl zwar beträchtlich durchdringen werden, daß eine annähernd ebene Konformation aber trotzdem nicht unwahrscheinlich ist. Dagegen kann das 1,6-Dimethylbibenzosesquifulvalen (4b) nach einer analogen Modellrechnung eine auch nur annähernd ebene Konformation kaum mehr einnehmen. Der Versuch, (4b) zu synthetisieren, sollte daher die Methylennorcaradien-Struktur (3b) ergeben. Wir haben hierfür die experimentelle Bestätigung erbracht.

