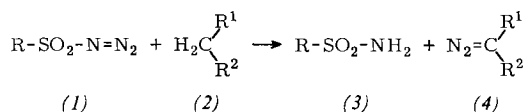


Diazgruppenübertragung — Mechanismus und präparative Bedeutung

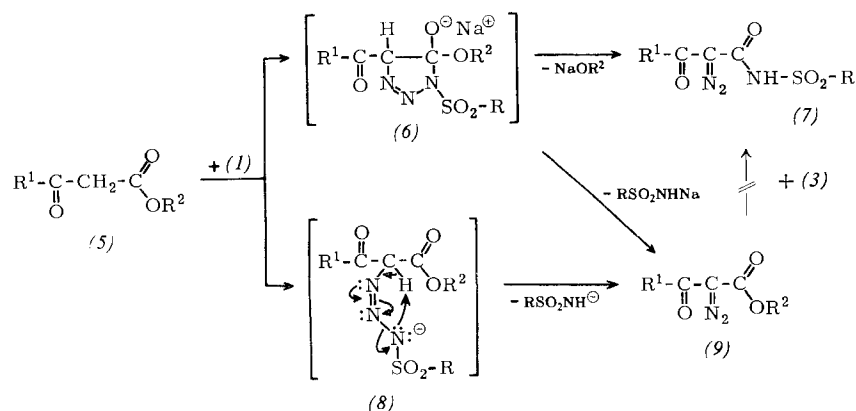
M. Regitz, Saarbrücken

GDCh-Ortsverband Unterfranken,
am 20. Mai 1966 in Würzburg

Diazgruppenübertragungen mit Sulfonylaziden (1) auf aktive Methylenverbindungen (2) verlaufen summarisch unter Austausch der N₂-Gruppe von (1) gegen zwei H-Atome von (2), wobei Sulfonylamide (3) und Diazoverbindungen (4) entstehen.

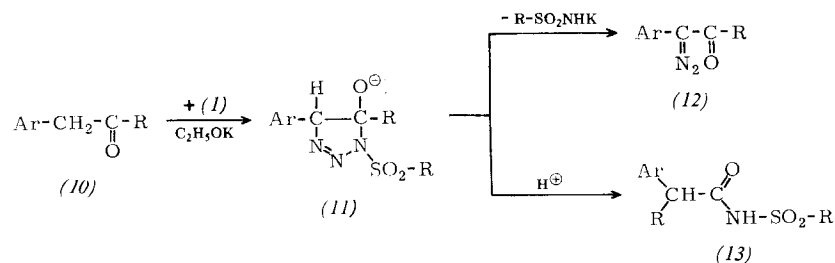


Im Falle der β -Dicarbonylverbindungen vom Typ (5) und aryl-aktivierter α -Methylenketone (10) sind Aussagen über den Reaktionsmechanismus möglich. Malon- (R¹ = OR) und β -Ketoester (5) reagieren nämlich mit (1) in Äthanol/Natriumäthylat unter Verdrängung einer Alkoxygruppe zum N-Sulfonyl-diazocarbonsäureamid (7), wobei wahrscheinlich die Triazolinstufe (6) durchlaufen wird.

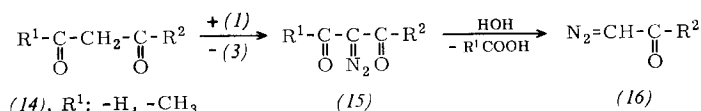


Weg (5) \rightarrow (8) [oder (6)] \rightarrow (9) \rightarrow (7) ist ausgeschlossen, da die Diazocarbonsäureester (9) in Äthanol/Natriumäthylat nicht mit (3) reagieren. Die Ester (9) werden fast quantitativ aus (5) durch Diazgruppenübertragung in Acetonitril/Triäthylamin erhalten, wobei auch (8) als Zwischenstufe denkbar ist.

Im Falle aryl-aktivierter Methylenverbindungen (10) läßt sich eine instabile Zwischenstufe fassen, deren Zerfall für die Triazolinstruktur (11) spricht: In alkalischem Medium entstehen aus (11) Diazoketone (12), während die saure Hydrolyse unter N₂-Abspaltung und anionotroper Wanderung des Restes R N-Sulfonyl-essigsäureamide (13) liefert.



Da α -Methylenketone wie Acetophenon oder Essigester die zur Diazgruppenübertragung notwendige H⁺-Aktivität nicht besitzen, setzt man die acylierten Verbindungen (14) mit (1) um und spaltet nach beendeter Übertragung die Hilfsgruppe hydrolytisch ab.



Ist in (14) R¹=H, so gelangt man direkt, d.h. ohne (15) zu isolieren, zu (16). So lassen sich Diazoessigester oder Diazoacetophenone darstellen [1].

[VB 996]

Die Konstitution von Metallkomplexen

K. Brodersen, Erlangen

GDCh-Ortsverband Kiel, am 26. Mai 1966

Im Rahmen systematischer Untersuchungen über die Strukturen von Platinmetall-halogeniden wurde die Kristallstruktur von Palladium(II)-bromid bestimmt. Röntgenographische Untersuchungen an schwarzbraunen, nadeligen Einkristallen (mit Hilfe chemischer Transportreaktionen dargestellt) ergaben folgende Abmessungen der Elementarzelle: monoklin, a = 6,59 Å, b = 3,96 Å, c = 25,22 Å, β = 92,6°. Die weitere Strukturbestimmung ergab: Die Palladiumatome sind verzerrt quadratisch von vier Bromatomen umgeben; jedes Bromatom besitzt zwei Palladiumnachbarn mit den Abständen 2,34 Å und 2,57 Å. Die Koordinationsquadratrate

sind zu gewellten Ketten verknüpft. Die Verbindung ist diamagnetisch.

IR-spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen des Äthylendiamins mit Silber(I)-cyanid und Silber(I)-rhodanid, die sich durch Umsetzungen wasserfreier Lösungen der entsprechenden Silbersalze in Pyridin mit einer Lösung von Äthylendiamin in wasserfreiem Äthanol darstellen lassen, ergaben, daß das Äthylendiamin in der trans-Form gebunden vorliegt.

Die Verbindung FePCl₈ läßt sich bei 140°C aus FeCl₃ und PCl₅ darstellen. Das gelbe Addukt zersetzt sich oberhalb

260°C. Aus Mößbauerspektren (chemische Verschiebung bei 295°K: +0,18 mm/sec; bei 78°K: +0,32 mm/sec; Quadrupolaufspaltung: 0,23 mm/sec) läßt sich ableiten, daß das Eisen(III)-Ion verzerrt tetraedrisch von vier Chlorid-Ionen umgeben ist. Auch die IR-spektroskopische Untersuchung spricht für das Vorliegen eines verzerrten FeCl₄-Tetraeders, der wegen der d⁵-Elektronenkonfiguration des Eisen(III) zu erwarten ist.

[VB 995]

[1] F. Menz, Diplomarbeit, Universität Saarbrücken, 1966.