

Es ergibt sich, was noch durch (jetzt in Angriff genommene) ab-initio-Rechnungen untermauert werden soll, daß das Cyclopropylkation – auch kurzlebig – nicht stabil sein, sondern sich ohne Aktivierungsenergie in das Allylkation umlagern sollte. Damit hängt zusammen, daß die Abtrennung des Tosylatrestes wesentlich leichter stattfindet, wenn die Ringöffnung gleichzeitig einsetzt. Bereits etwa auf halbem Wege der Reaktion besitzt das Kation fast die gesamte π -Elektronenenergie des Allylkations. In bicyclischen Systemen, wie sie neuerdings von *U. Schöllkopf, P. v. R. Schleyer et al.*^[1] untersucht wurden, kann aus sterischen Gründen eine vollständige Ringöffnung auf dem günstigsten Reaktionsweg behindert sein. Ein System, das etwa einen Zwischenzustand zwischen dem Cyclopropyl- und dem Allylkation darstellt, sollte dann als genügend langlebiges Intermediärprodukt auftreten und Reaktionen zeigen, die mit der etwa gleichmäßigen Verteilung der positiven Ladung auf die drei C-Atome und mit der nicht-ebenen Anordnung der Substituenten am mittleren C-Atom zusammenhängen.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 23. Juni in Tübingen] [VB 91]

[*] Dr. W. Kutzelnigg

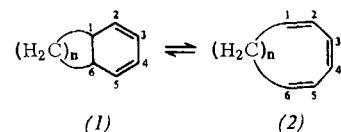
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität
34 Göttingen, Bürgerstraße 50a

[1] *U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P. v. R. Schleyer, H. W. van Dine u. T. Su, Tetrahedron Letters 1967, im Druck.*

Zur Valenztautomerie bei Heterocyclen

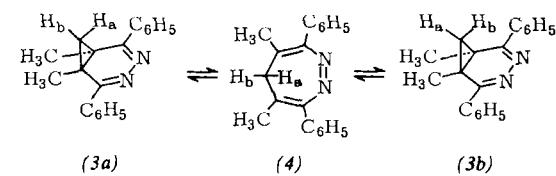
Von G. Maier [*]

Valenztautomerisierungen des Typs (1) \rightleftharpoons (2), $n = 1$ oder 2, sind bei carbocyclischen Verbindungen bekannt. Unser Interesse gilt der Frage, ob sich analoge Umlagerungen verwirklichen lassen, wenn die C-Atome 3 und 4 durch Heteroatome ersetzt sind.



Es wurden verschiedene *cis*-1,2-Diacylcyclopropane und *cis*-3,4-Diacylcyclobutene (Oxidation von Hexamethyl-Dewar-Benzol mit KMnO_4 gibt 1,2,3,4-Tetramethyl-3,4-diacetyl-cyclobutene) dargestellt und mit Hydrazin zu cyclischen Azinen umgesetzt. Das thermische Verhalten dieser Verbindungen wurde untersucht.

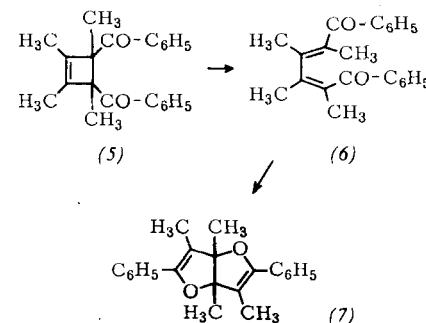
Es zeigte sich, daß valenztautomere Beziehungen auch nach dem Einbau von Stickstoffatomen bestehen bleiben. Das folgt z.B. aus der Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums von 1,6-Dimethyl-2,5-diphenyl-3,4-diazanorcaradien (3).



Die beiden geminalen Cyclopropan-Protonen H_a und H_b geben bei Raumtemperatur zwei Doublets. Die Aufspaltung geht beim Erwärmen auf 70 °C verloren, bei 130 °C erscheint

ein zwei Protonen zukommendes Singulett in der Mitte zwischen den ursprünglich vorhandenen Signalen. Diese Veränderungen sind reversibel und sprechen für ein valenztautomes Gleichgewicht (3a) \rightleftharpoons (4) \rightleftharpoons (3b), das ganz auf der bicyclischen Seite liegt.

Erhitzen der Diacylcyclobutene liefert ebenfalls definierte Produkte. Verliefe die Reaktion nach Art einer Cope-Umlagerung unter Beteiligung von zwei Carbonylgruppen, so müßten cyclische Peroxide entstehen. Das ist aber nicht der Fall.



Im Primärschritt erfolgt eine stereospezifische, den Woodward-Hoffmann-Regeln gehorrende Ringöffnung zu *cis*, *trans*-Diacylcyclohexadienen. So geht die Dibenzoyl-Verbindung (5) bei 70 °C in das Butadien-Derivat (6) und dieses in einer Folgereaktion in den Bicyclus (7) über.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 5. Mai 1967] [VB 84]

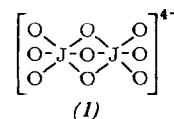
[*] Priv.-Doz. Dr. G. Maier

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Aus der Chemie der Perjodate

Von H. Siebert [*]

Aus dem Reaktionsverhalten alkalischer Perjodatlösungen kann geschlossen werden, daß hier zweikernige Anionen $[\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}]^{4-}$ vorliegen. Die Kristallstrukturanalyse des $\text{K}_4\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ zeigte, daß das Anion aus zwei JO_6 -Oktaedern mit einer gemeinsamen Kante besteht. Viele andere aus wässriger Lösung isolierte Perjodate müssen zufolge ihrer IR-Spektren das gleiche Ion enthalten. Auch Salze mit den Ionen $[\text{H}_3\text{J}_2\text{O}_{10}]^{3-}$ und $[\text{HJ}_2\text{O}_{10}]^{5-}$ konnten isoliert werden. Die Kristallstrukturanalyse des $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$ ergab für das Anion eine Struktur (1) mit drei Sauerstoffbrücken.



In den bisher bekannten Perjodatokomplexen der Übergangsmetalle fungiert der JO_6 -Rest als zweizähleriger Ligand. Dagegen ist er in den neu dargestellten Komplexen mit den Anionen $[\text{Pt}(\text{JO}_6)_2]^{6-}$ und $[\text{Pd}(\text{JO}_6)_2]^{6-}$ wahrscheinlich dreizählig.

[Heidelberger Chemische Gesellschaft, am 13. Juni 1967]

[VB 89]

[*] Prof. Dr. H. Siebert

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße