

stituenten in der Kette = Cl, Br, F). Man findet die erwartete Umkehr des Isomerenverhältnisses sogar dann, wenn sechs gesättigte C-Atome zwischen dem Substituenten und dem Oxoniumsauerstoff liegen. Bei der Bromierung erhält man die gleichen Ergebnisse wie bei der Nitrierung.

Die geschilderten Versuche zeigen, daß gerade sowie verzweigte Paraffinketten mit steigender Länge bzw. steigender Verzweigung an einem Elektronenakzeptor eine höhere Ladungsdichte erzeugen können, welche das Aromatensystem beeinflußt und damit für den Ablauf bestimmter chemischer Reaktionen verantwortlich ist. Die Ergebnisse lassen sich durch ein Stäbchenmodell<sup>[1]</sup> deuten. Es verlangt, daß primäre Carbanionen stabiler als sekundäre und tertiäre sind.

[\*] Prof. Dr. F. Korte, Dr. H. Schumacher, Dr. M. Haag und Dipl.-Chem. R. Adatia  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] F. Korte u. H. Höver, *Tetrahedron* 21, 1287 (1965).

## Fragmentierung bicyclischer Ketotosylate

Von W. Kraus (Vortr.) und W. Rothenwöhrer[\*]

8-Keto-bicyclo[3.2.1]oct-2-yl- und 9-Keto-bicyclo[3.3.1]non-2-yl-endo-tosylat liefern bei der Solvolyse in wasserfreiem Eisessig nur die Acetate. Dagegen entsteht aus dem 8-Keto-bicyclooctyltosylat bei der Solvolyse in 80-proz. wäßriger Ameisensäure sowie bei der Hydrolyse in Wasser/Aceton (1:4) unter Fragmentierung nur die 4-Cycloheptenyl-1-carbonsäure. Das 9-Keto-bicyclononyltosylat fragmentiert unter diesen Bedingungen nicht. Diese sinkende Tendenz zur Fragmentierung mit zunehmender Ringgröße wird auf die Abnahme der Ringspannung zurückgeführt. Es wird ein Synchronmechanismus vorgeschlagen, wonach das Wasser die Carbonylgruppe nucleophil angreift. Gleichzeitige Ringsprengung und Ablösung des Tosylatrestes führen zum Fragmentierungsprodukt.

Die Reduktion der beiden Ketotosylate mit LiAlH<sub>4</sub> in Äther verläuft ebenfalls unter Fragmentierung. Aus dem 8-Keto-bicyclo[3.2.1]oct-2-yltosylat bildet sich weit überwiegend 4-Cycloheptenyl-methanol neben geringen Mengen syn- und anti-Bicyclo[3.2.1]octan-8-ol, aus dem 9-Keto-bicyclo[3.3.1]non-2-yl-tosylat entstehen 35 % 4-Cyclooctenyl-methanol und 65 % Bicyclo[3.3.1]nonan-9-ol. Auch hier nimmt mit zunehmender Ringgröße die Tendenz zur Fragmentierung ab. Aus der außerordentlich hohen Geschwindigkeit dieser als „reduktive Fragmentierung“ bezeichneten neuen Reaktion läßt sich auf einen Synchronmechanismus schließen<sup>[1]</sup>.

Reduziert man die Tosylate der entsprechenden Äthylenketale mit LiAlH<sub>4</sub>, so fragmentiert das Bicyclo[3.2.1]octan-Derivat zum 4-Cycloheptenyl-aldehydacetat. Ebenso verhält sich das Äthylenketal des 2-Keto-1-methyl-bicyclo[2.2.2]oct-4-yl-tosylats. Dagegen wird beim Ketal des 9-Keto-bicyclo[3.3.1]non-2-yl-tosylats nur der Tosylatrest reaktiv abgespalten. Da sich bei diesen Verbindungen die Carbonylgruppe nicht beteiligen kann, muß ein ionischer Mehrstufenmechanismus angenommen werden.

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Kraus und Dr. W. Rothenwöhrer  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] W. Kraus, *Angew. Chem.* 78, 335 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 316 (1966).

## Synthesen und Reaktionen von cyclischen Aminoxiden mit aktivierten Methylengruppen I\*\*

Von R. Kreher[\*]

Aminoxide<sup>[1]</sup> sind am einfachsten durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation tertiärer Amine zugänglich. Die Thermolyse von N-(β-Phenyläthyl)dialkylamin-N-oxiden mit einer durch den Phenylrest aktivierten β-ständigen Methylengruppe verläuft in der

Regel nach dem Schema der Cope-Eliminierung unter Abspaltung von Styrol und ist ein bequemes Verfahren zur Gewinnung von N,N-Dialkyl-hydroxylaminen. Durch Dehydrierung mit Quecksilber(II)-oxid erhält man aus ihnen Nitrone<sup>[2]</sup>. Auf diesem Wege wurden u.a. 4,7-(3'-Cyclobuten)-4,7,8,9-tetrahydro-1H-isoindolin-N-oxid<sup>[3]</sup> und das 5H-Dibenzo-[ce]azepin-N-oxid<sup>[4]</sup> als 5- bzw. 7-gliedrige cyclische Nitrone dargestellt.

N-Alkyl-Δ<sup>3</sup>-pyrrolin-N-oxide, deren α-ständige cyclische Methylengruppen durch eine CC-Doppelbindung aktiviert sind, reagieren bei der Thermolyse nur in geringem Maße nach Art der Cope-Eliminierung unter Abspaltung von Alken zum N-Hydroxy-Δ<sup>3</sup>-pyrrolin. In der Hauptsache liefern sie unter Wasserabspaltung N-Alkylpyrrole, die bei der Acetolyse (Umsetzung der Aminoxide mit Essigsäureanhydrid bei 0°C) praktisch ausschließlich entstehen<sup>[1,5]</sup>. Die analog verlaufende Acetolyse von N-Alkyl-isoindolin-N-oxiden verschafft einen bequemen Zugang zu den N-Alkyl-isoindolen<sup>[6]</sup>. Mit Acetylendicarbonsäure-dialkylestern erhält man daraus bei Zimmertemperatur 1:2-Addukte, die auch aus den N-Alkyl-isoindolin-N-oxiden und einem mehrfachen Überschuß an Acetylendicarbonsäureester über die Zwischenstufe der N-Alkyl-isoindole gebildet werden<sup>[7]</sup>.

[\*] Dr. R. Kreher  
Institut für Organische Chemie  
der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[\*\*] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Personal- und Sachbeihilfe.

[1] Zur Reaktionsweise vgl. R. Kreher u. H. Pawelczyk, *Tetrahedron Letters* 1966, 2591, Lit.-Zitate [1]–[3].

[2] J. Thiesing u. W. Sirrenberg, *Chem. Ber.* 92, 1748 (1959).

[3] A. Jochum, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1967.

[4] H. Pawelczyk, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1967.

[5] R. Kreher u. H. Pawelczyk, *Angew. Chem.* 76, 536 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 510 (1964).

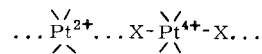
[6] R. Kreher u. J. Seubert, *Angew. Chem.* 76, 682 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 639 (1964).

[7] D. Schmitt, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, 1967.

## Über Pt<sup>3+</sup>-Verbindungen

Von K. Krogmann[\*]

Die hier behandelten Pt<sup>3+</sup>-Verbindungen sind als Addukte von Halogen-amin-Komplexen des Pt<sup>2+</sup> und des Pt<sup>4+</sup> zu bezeichnen. Die Strukturen dieses Typs bestehen aus Ketten, in denen Halogenatome (X) Brücken zwischen Pt<sup>2+</sup> und Pt<sup>4+</sup> bilden.



Untersucht wurden Verbindungen vom Typ enPtX<sub>3</sub> = [enPtX<sub>2</sub>][enPtX<sub>4</sub>] (X = Cl, Br, J) und gemischthalogenierte Varianten, die alle isotyp kristallisieren: orthorhombisch, Raumgruppe Cmc (D<sub>2h</sub><sup>17</sup>).

	a	b	c
enPtCl <sub>3</sub>	5,52 Å	13,52 Å	9,77 Å
enPtBr <sub>3</sub>	5,66 Å	13,97 Å	10,28 Å
enPtJ <sub>3</sub>	5,95 Å	14,54 Å	11,12 Å

Die Verbindungen sind sehr schwer löslich in Wasser und tieffarbig (rot bis schwarz). Die Pt–X...Pt-Ketten sind parallel zueinander angeordnet; die Pt-Atome können kristallographisch hinsichtlich ihres Oxidationszustandes nicht unterschieden werden.

Verbindungen der Zusammensetzung enPtX<sub>2</sub>Z können bei geordneter Verteilung der Halogenatome isomere Ketten bilden: