

dingungen unter Bildung der gegen Oxidation und thermische Beanspruchung recht stabilen Verbindungen $M(CO)_4(PR'_3)C(OCH_3)R$ bzw. $M(CO)_4(P(OR')_3)C(OCH_3)R$. Wie kinetische Untersuchungen (basierend auf IR-spektroskopischen und photometrischen Messungen) belegen, ist bei diesen Substitutionen als erster und zugleich geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Dissoziation einer CO-Gruppe gemäß



anzunehmen. Die Aktivierungsenergie beträgt für $M = Cr$ und $R = CH_3$ $28,2 \pm 0,4$ kcal/mol, für $M = Cr$ und $R = C_6H_5$ $27,4 \pm 0,6$ kcal/mol. Diese Werte sind um mehr als 10 kcal/mol geringer als die Aktivierungsenergie für die Abspaltung einer CO-Gruppe aus Chromhexacarbonyl.

Die Bildungsgeschwindigkeit der Verbindungen $Cr(CO)_4(PR'_3)C(OCH_3)CH_3$ ($R' = C_6H_{11}$, *p*-CH₃C₆H₄) ist nur wenig solvensabhängig; die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung sind bei $58,8^\circ C$ in Di-n-butyläther nur um $\approx 15\%$ und in Dioxan nur um $\approx 30\%$ größer als in gesättigten Kohlenwasserstoffen wie n-Decan.

Bei den Umsetzungen der Metall-carbonyl-carben-Komplexe $M(CO)_5C(OCH_3)R$ mit tertiären aliphatischen Phosphinen PR'_3 entstehen als Nebenprodukte Phosphin-metall-carbonyle $PR'_3M(CO)_5$ (durch Verdrängung des Carbenliganden aus $M(CO)_5C(OCH_3)R$ und $(PR'_3)_2M(CO)_4$ durch Verdrängung des Carbenliganden aus $M(CO)_4(PR'_3)C(OCH_3)R$). Diese Reaktionen verlaufen sehr wahrscheinlich nach der Art eines S_N2-Mechanismus unter direktem Angriff des Phosphins auf das formal zweibindige Kohlenstoffatom des Carbenliganden. Die Tatsache, daß die Bindung $M-C(OCH_3)C_6H_5$ sehr viel leichter gespalten wird als die Bindung $M-C(OCH_3)CH_3$, steht in vollem Einklang mit den von *E. O. Fischer* und Mitarbeitern entwickelten Vorstellungen über die Art dieser Bindung^[1].

[*] Doz. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. V. Kiener und H. Rascher
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der
Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

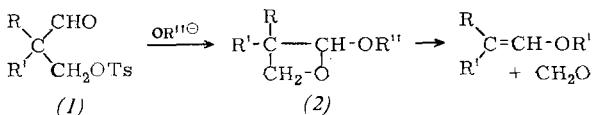
[1] Beispieleweise *E. O. Fischer* u. *A. Maasböhl*, Chem. Ber. 100,
2445 (1967).

Solvolyse-Reaktionen von β -Tosyloxy-aldehyden

Von P. Weyerstahl^[*]

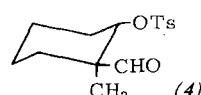
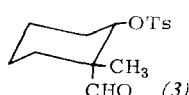
Während β -Jod- und β -Trialkylammonium-aldehyde bei der Reaktion mit Alkoholatonen OR''^{\ominus} fragmentieren, tritt diese Reaktion bei β -Tosyloxy-aldehyden (1) im allgemeinen in den Hintergrund ($R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9, R' = CH_3, C_2H_5$).

Diese liefern vielmehr cyclische Acetale (2), die in Enoläther und Formaldehyd zerfallen können.



Wenn R'' der Rest eines primären Alkohols ist, so ist (2) relativ stabil und bei geeigneter Reaktionsführung einziges Reaktionsprodukt. Ist R'' der Rest eines sekundären oder gar tertiären Alkohols, so nimmt die Stabilität von (2) rasch ab, und es werden steigende Mengen Enoläther gebildet. Diese entstehen auch durch Kochen der stabilen Vierringacetale mit Spuren Säure oder durch Oberflächenkatalysatoren. Sekundäre β -Tosyloxy-aldehyde fragmentieren ($R = R' = CH_3$).

Um den Einfluß sterischer Faktoren auf die Reaktionen der β -Tosyloxy-aldehyde kennenzulernen, wurden die beiden isomeren 2-Methyl-2-formyl-cyclohexyl-tosylate (3) und (4) dargestellt.



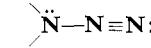
Ihre Zuordnung gelang durch Vergleich mit den vier isomeren, sterisch festgelegten 4-tert.-Butyl-2-methyl-2-formyl-cyclohexyl-tosylaten, die sterisch eindeutig synthetisiert wurden.

Die Solvolyse von (3) und (4) lieferte kein Vierringacetal. Das Tosylat (4) ergab in fast quantitativer Ausbeute das Fragmentierungsprodukt 1-Methyl-cyclohexen; das Tosylat (3) lieferte 26 % 1-Methyl-cyclohexen, 35 % 2-Methyl-cyclohexan-carbonsäure, 17 % 3-Methyl-3-formyl-cyclohexen und 7 % 2-Hydroxymethyl-cyclohexan-carbaldehyd-dialkylacetal.

[*] Dr. P. Weyerstahl

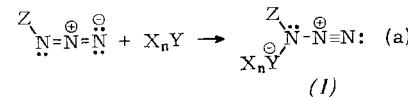
Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie der
Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni Nr. 115

Aufbau und Reaktivität der *N*-Diazonium-Gruppierung

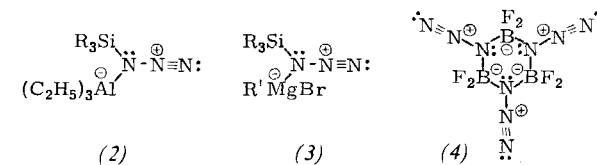


Von N. Wiberg (Vortr.), W.-Ch. Joo und K. H. Schmid^[*]

Verbindungen des allgemeinen Typs (1) mit einer *N*-Diazonium-Gruppierung werden gemäß (a) durch Addition von Lewis-Säuren X_nY an Azide ZN_3 dargestellt.

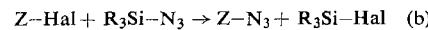


So lassen sich beispielsweise die Lewis-Säuren $X_nY = (C_2H_5)_3Al$ und $R'MgBr$ an Silylazide $ZN_3 = R_3SiN_3$ ($R', R = \text{Organylrest}$) anlagern [vgl. (2), (3)]; Difluorborazid vermag sich als Lewis-Säure an die Azidgruppe eines anderen

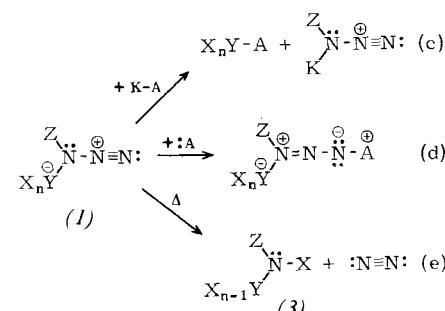


Moleküs Difluorborazid zu addieren [$X_nY = F_2(N_3)B$, $ZN_3 = F_2BN_3$; vgl. (4)].

Die Darstellung von (4) und anderen anorganischen Halogenelementaziden oder Organylementaziden mit *N*-Diazonium-Gruppierungen (z. B. $[Cl_4SbN_3]_2$, $[Cl_2Sn(N_3)_2]_n$, $[(CH_3)_2AlN_3]_3$) gelingt in einfacher Weise gemäß Schema (b):



Drei Reaktionstypen bestimmen das chemische Verhalten der *N*-Diazonium-Gruppierung: 1. Verbindungen $K-A$ mit sehr polarer Bindung zwischen K und A (z. B. $Na^{\oplus}N_3^{\ominus}$, $(CH_3)_3Si-Cl$) oder Basen $:A$ (hier entfällt K ; z. B. Tetrahydrofuran) können die Brückenbindung $Y-N$ in (1) spalten (vgl. (c); z. B. Reaktion von $Cl_2Sn(N_3)_2$ mit $(CH_3)_3SiCl^{[1]}$). 2. Basen $:A$ (z. B. $(C_6H_5)_3P$) können sich an das endständige Stickstoffatom in (1) anlagern (vgl. (d); z. B. Reaktion von $(Cl_4SbN_3)_2$ mit $(C_6H_5)_3P^{[2]}$). 3. Wärmeeinwirkung führt zur Abspaltung von molekularem Stickstoff aus (1) (vgl. (e)).



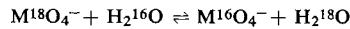
Die thermische Stabilität von (3) wächst, wie kinetische Untersuchungen lehrten, mit abnehmender Lewis-Acidität von R'MgBr, mit abnehmender Wandertendenz des Liganden R' und mit zunehmender Raumerfüllung des Liganden R₃Si.

- [*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg, W.-Ch. Joo und Dr. K. H. Schmid
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1
[1] N. Wiberg u. K. H. Schmid, Chem. Ber. 100, 748 (1966).
[2] N. Wiberg u. K. H. Schmid, Angew. Chem. 79, 938 (1967);
Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 11 (1967).

¹⁸O-Isotopenaustausch von TcO₄⁻ und ReO₄⁻-Ionen mit Wasser

Von A. Wiechen (Vortr.), W. Herr, B. Hess u. H. H. Pieper [*]

An Elementen der 7. Nebengruppe wurde der Sauerstoffaustausch



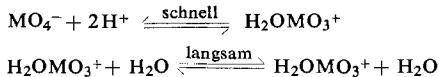
am TcO₄⁻ und ReO₄⁻-Ion in Abhängigkeit von der Temperatur, der H⁺-Aktivität, der Konzentration und dem Fremdsalzgehalt untersucht. Das besondere Interesse galt dem Einfluß ionisierender Strahlung auf die Kinetik des Austausches. Die Oxoanionen wurden mit 8- bis 10-fach angereichertem H₂¹⁸O markiert und als schwerlösliches AgTcO₄ bzw. AgReO₄ bei 0 °C gefällt.

Die O-Isotopenanalyse wurde nach thermischer Zersetzung der Silbersalze (ca. 1000 °C) auf massenspektrometrischem Wege vorgenommen. Es wurde das Verhältnis ³⁴O₂/³²O₂ gemessen.

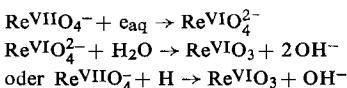
Für den normalen thermischen Sauerstoffaustausch findet man für die beiden Oxoanionen die 1. Reaktionsordnung in bezug auf die MO₄⁻-Konzentration und die 2. Reaktionsordnung bezüglich der H⁺-Aktivität. Im pH-Bereich < 4 kann die Reaktionsgeschwindigkeit R durch die Gleichung

$$R = k \cdot [H_2O] \cdot [MO_4^-] \cdot [H^+]^2$$

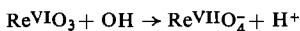
beschrieben werden. k beträgt bei 30 °C 1,2 · 10² mol⁻¹ l³ min⁻¹ für das NaTcO₄ und 2,95 · 10³ mol⁻¹ l³ min⁻¹ für das NaReO₄. Messungen der Temperaturabhängigkeit von R zwischen 10 und 75 °C ergaben für das NaTcO₄ eine Aktivierungsenergie von 8,4 kcal mol⁻¹ und für das NaReO₄ von 8,20 kcal mol⁻¹. Es wird folgender Reaktionsablauf angenommen:



Am ReO₄⁻-Ion wird der durch ⁶⁰Co- γ -Strahlung induzierte O-Austausch je nach den Versuchsbedingungen um 2–3 Zehnerpotenzen beschleunigt. Hinweise über den Mechanismus des strahleninduzierten Austausches gibt der Befund, daß Elektronen- und H-Radikalfänger wie O₂, Aceton etc. inhibieren, während OH-Radikalfänger wie H₂ und Methanol die Reaktion beschleunigen. Das Auftreten niederer Oxidationsstufen weist auf die Beteiligung reduzierender Spezies hin. Der strahleninduzierte Austausch dürfte demzufolge etwa nach dem Schema:



ablaufen. OH-Radikale sind in der Lage, niedere Wertigkeitsstufen teilweise wieder zu oxidieren:



[*] Dr. A. Wiechen und Prof. Dr. W. Herr
Institut für Kernchemie der Universität
5 Köln. Zülpicher Straße 47
Dipl.-Phys. B. Hess und Dipl.-Phys. H. H. Pieper
Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der
Kernforschungsanlage Jülich
517 Jülich

Geräte zur Messung der natürlichen optischen Aktivität und des Faradayeffektes im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich

Von J. Winkler [*]

Angeregt durch die apparativen Möglichkeiten, die zur Messung der Wellenlängenabhängigkeit der optischen Aktivität entwickelt worden sind, haben in letzter Zeit auch die Effekte der magnetooptischen Aktivität wieder an Interesse gewonnen. Man muß hier wie bei der natürlichen optischen Aktivität unterscheiden zwischen magnetooptischer Rotation (MOR, Faradayeffekt) und Magneto-zirkulardichroismus (MCD, Cotton-Scherer-Effekt). Beide Effekte sind der angewandten Magnetfeldstärke, der durchstrahlten Schichtdicke und, bei Lösungen, der Konzentration proportional. Die Magnetfeldlinien und der messende Lichtstrahl müssen dabei parallel verlaufen; ein Permanentmagnet oder ein Elektromagnet mit Eisenkern muß also durchbohrt werden. Der Vorteil kernloser Luftspulen liegt auf der Hand: durch die Entwicklung von Supraleitungsmagneten stehen hier auch hohe Magnetfelder zur Verfügung.

Die Hauptschwierigkeit bei MOR-Messungen liegt darin, daß das Lösungsmittel und die Küvettenfenster einen erheblich größeren Effekt zeigen als der gelöste Stoff. Einen Ausweg bietet die Verwendung zweier Magnete mit entgegengesetzter Feldliniennrichtung, wobei in ein Magnetfeld eine Küvette mit Lösungsmittel, in das andere eine Küvette mit Lösung eingebracht wird. Dann kompensieren sich die nicht interessierenden Effekte, und man kann direkt die Rotation des gelösten Stoffes registrieren.

In noch erheblich größerem Maße als bei der natürlichen optischen Aktivität ist beim Faradayeffekt die Messung des Zirkulardichroismus der Rotation vorzuziehen, da hier das Lösungsmittel und die Küvettenfenster keinen Effekt liefern. Zur Messung der MOR eignet sich am besten ein Spektralpolarimeter, dessen Küvettenraum so groß ist, daß sich in ihm ein Doppel-Permanentmagnet oder ein analoger Supraleitungsmagnet unterbringen läßt. Eine Anpassung an einen großen Elektromagneten erscheint nicht vorteilhaft, da bei einem Umbau der Meßanordnung im allgemeinen die Genauigkeit und Empfindlichkeit des Gerätes stark vermindert werden. Dagegen erfordert die Messung des Zirkulardichroismus keinen mechanisch besonders präzisen Aufbau, da die Meßgröße im Gegensatz zur Rotation auf rein elektro-optischem Wege gewonnen wird. Wir bauten eine Apparatur aus handelsüblichen Einzelteilen; die Empfindlichkeit beträgt 10⁻⁵ Extinktionseinheiten.

[*] J. Winkler
Arbeitsgemeinschaft für Strukturchemie der
Technischen Hochschule
8 München 2, Steinheilstraße 1

Synthetische Studien in der Indolreihe

Von E. Winterfeldt (Vortr.) und H. Radunz [*]

Zum Aufbau der im Ring E heterocyclischen Indolalkaloide schien das α,β -ungesättigte Keton (1) ein günstiges Ausgangsmaterial zu sein. Nachdem uns eine sehr ergiebige Synthese des Diketons (2) zur Verfügung stand, gelang es, über selektive Reaktionen an dessen β -Dicarbonylsystem das gewünschte Keton (1) zu synthetisieren^[1].

