

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 $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ ($\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{11}, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) ist nur wenig solvensabhängig; die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung sind bei $58,8^\circ\text{C}$ 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

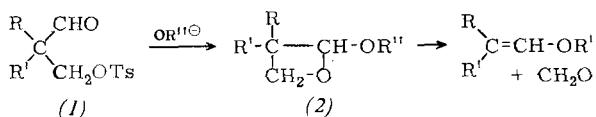
[1] Beispieleweise E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

Solvolyse-Reaktionen von β -Tosyloxy-aldehyden

Von P. Weverstahl [*]

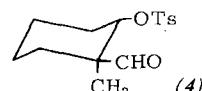
Während β -Jod- und β -Trialkylammonium-aldehyde bei der Reaktion mit Alkoholat-Ionen OR^- fragmentieren, tritt diese Reaktion bei β -Tosyloxy-aldehyden (1) im allgemeinen in den Hintergrund ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).

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 & Tertiäre aldehyde fragmentieren ($R = R' = \text{CH}_3$).

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.



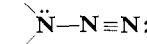
Ihre Zuordnung gelang durch Vergleich mit den vier isomeren, sterisch festgelegten 4-tert.-Butyl-2-methyl-2-formylcyclohexyl-tosylaten, die sterisch eindeutig synthetisiert wurden.

Die Solvolysen von (3) und (4) lieferten kein Vierringacetat. 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-dialkylacetat.

[*] Dr. P. Weyerstahl

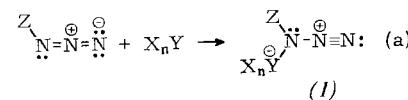
Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie der
Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni Nr. 115

Aufbau und Reaktivität der *N*-Diazonium-Gruppierung

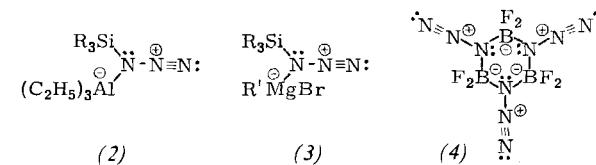


Von *N. Wiberg* (Vortr.), *W.-Ch. Joo* und *K. H. Schmid* [*]

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

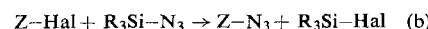


So lassen sich beispielsweise die Lewis-Säuren $X_nY = (C_2H_5)_3Al$ und $R'MgBr$ an Silylazide $ZN_3 = R_3SiN_3$ ($R', R =$ Organylrest) anlagern [vgl. (2), (3)]; Difluorborazid vermag sich als Lewis-Säure an die Azidgruppe eines anderen



Moleküls 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. $[\text{Cl}_2\text{SbN}_3]_2$, $[\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2]_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{AlN}_3]_3$) 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^+N_3^- , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^-\text{Cl}$) oder Basen :A (hier entfällt K; z. B. Tetrahydrofuran) können die Brückebindung Y–N in (1) spalten (vgl. (c); z. B. Reaktion von $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}^{[11]}$). 2. Basen :A (z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^-$) können sich an das endständige Stickstoffatom in (1) anlagern (vgl. (d); z. B. Reaktion von $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{[2]}$). 3. Wärmeeinwirkung führt zur Abspaltung von molekularem Stickstoff aus (1) (vgl. (e)).

