

für die Lichterzeugung infrage kommt. Es wurde gefunden, daß für HQ als Reduktans die maximale Leuchtintensität bei $q = 2$, für SQ hingegen bei $q = 1$ liegt; außerdem ist die Lichtausbeute im ersten Fall doppelt so groß wie im zweiten. Licht muß also sowohl von Reaktion (1) als auch von Reaktion (2) erzeugt werden. Dies kann nur so verstanden werden, daß jeweils bei Fortnahme eines Elektrons und Bildung einer $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe ein angeregter Zustand des Reaktionsprodukts entsteht, der seine Anregungsenergie teilweise als Licht abgibt. Aus SQ kann nur eine, aus HQ aber können zwei $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen entstehen und somit auch die doppelte Anzahl Lichtemissionsprozesse initiiert werden.

Eine Bestätigung dieser Vorstellung erbrachte die Aufnahme des ungefähren Verlaufs der Emissionspektren mit Kantenfiltern. Wie die Abbildung zeigt, werden sowohl bei der HQ- als auch der SQ-Oxidation mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ oder O_2 immer zwei Banden beobachtet, die auf die Emission von SQ^* und Q^* zurückgehen sollten. Wegen des Gleichgewichts zwischen HQ, Q und SQ müssen immer beide Reaktionen (1) und (2) ablaufen; es war aber zu erwarten, daß je nach Ausgangsstoff die eine oder die andere Bande stärker hervortreten sollte, je nachdem sie SQ^* oder Q^* entspricht. Tatsächlich ist für HQ als Ausgangsstoff die Bande bei 515 nm stärker, was sich für SQ ins Gegenteil verkehrt. Die Bande 515 nm wird daher dem angeregten Semichinon und die Bande bei 568 nm dem angeregten Chinon zugeschrieben. Diese Zuordnung ist im Einklang mit den Überlegungen, daß die Reaktion (1) als Reaktion zwischen zwei- und dreifach geladenen Anionen langsamer verlaufen muß als Reaktion (2) zwischen ein- und dreifach geladenen und daß daher die Intensität der Chinon-Bande größer sein muß als die der Semichinon-Bande. Zudem ist beim Spektrum der Reaktion $\text{HQ} + \text{O}_2$ die 515 nm-Bande genau doppelt so stark wie die 568 nm-Bande. Da die Reaktionsgeschwindigkeit von O_2 mit HQ wegen dessen zwei- O^- -Gruppen statistisch gesehen genau doppelt so groß sein muß wie die von O_2 mit SQ mit einer O^- -Gruppe, ist auch für das Intensitätsverhältnis der Emissionsbanden gleiches zu erwarten.

Da die Singulett-Zustände des Anthrachinonsulfonats bei 260 ($\pi \rightarrow \pi^*$) und 320 nm ($\text{n} \rightarrow \pi^*$) liegen, kann es sich bei den Zuständen von SQ^* und Q^* nur um Triplett-Zustände handeln. Das bedeutet, daß bei der Fortnahme eines Elektrons aus einer $\text{C}=\text{O}^{\cdot-}$ -Gruppierung sich nicht sofort der bindende π -Zustand der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe, sondern der antibindende π^* -Zustand einstellt. Wegen des zu seiner Bildung wesentlich geringeren Energieaufwands (49 gegenüber 88 kcal/mol) sollte der antibindende Zustand ein Triplett-Zustand sein, der erst in einem zweiten Schritt in den Singulett-Grundzustand übergeht und dabei seine Energie zu einem sehr geringen Teil als Licht ausstrahlt.

Eingegangen am 30. Januar 1970 [Z 164]

[*] Prof. Dr. J. Stauff und Dipl.-Chem. P. Bartolmes
Institut für Physikalische Biochemie und Kolloidchemie
der Universität
6 Frankfurt/M. 1, Robert-Mayer-Straße 11

[1] J. Stauff u. F. Nimmerfall, Z. Naturforsch. 24b, 852 (1969).
[2] K. D. Gundermann: Chemilumineszenz organischer Verbindungen. Springer, Berlin 1968.

Ionisationsisomerie bei Sulfinito-Komplexen von Übergangsmetallen

Von Ekkehard Lindner und Günter Vitzthum^[*]

Sulfinito-Komplexe eignen sich besonders gut als Modellspezies zum Nachweis von Isomerieerscheinungen: Neben Stereo-^[1] und Bindungsisomeren^[2] beobachteten wir jetzt erstmals auch Ionisationsisomere.

Bei der Einwirkung des potentiell zweizähnigen Liganden Äthylendiamin (= en) auf den Sulfinito- O, O' -Komplex ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mn}(\text{OH}_2)_2$ ^[3] in Äthanol entsteht bei Raumtemperatur in ca. 70-proz. Ausbeute die Ionenverbindung $[\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Mn en}_2][\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]$ (1), welche im gleichen Solvens Leitfähigkeit zeigt, und deren Kation sich als $[\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Mn en}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (2) charakterisieren läßt.

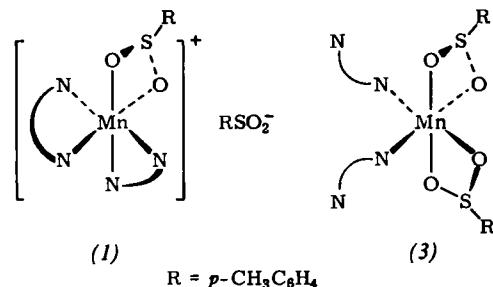
Bei mehrmaligem Umfällen aus Äthanol mit Tetrahydrofuran wandelt sich die metastabile Verbindung (1) irreversibel in das unpolare, in allen organischen Solventien unlösliche Isomer ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{Mn en}_2$ (3) um. Die Zusammensetzung und Struktur der fast farblosen Sulfinito- O, O' -Derivate (1)–(3) geht aus der vollständigen Elementaranalyse sowie den Elektronen- und IR-Spektren, welche auf eine pseudooktaedrische Umgebung des Mn^{2+} -Ions hindeuten (vgl. Tabelle), hervor.

In allen Fällen ist der *koordinierte* $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$ -Ligand über beide Sauerstoffatome an das Zentralion gebunden (O, O' -Typ)^[4].

Tabelle. SO_2 -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Komplexe (1)–(3) und von $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Na}$ (4).

	$\nu_s(\text{SO}_2)$	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$
(1)	979 st	1027 sst (Anion) 1009 sst
(2)	970 sst	1000 sst, b
(3)	977 st	1012 sst
(4)	979 m	1027 m

Im IR-Spektrum von (1) treten zusätzlich die SO_2 -Valenzschwingungen des Anions $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$ (vgl. das Spektrum von (4)) auf, die im Spektrum von (2) verschwunden sind. Damit fungiert Äthylendiamin in (1) und (2) zweizähnig, in (3) hingegen nur *einzähnig*.



Eine bei (3) mögliche Stereoisomerie (*cis*, *trans*) läßt sich aufgrund der zu geringen Frequenzauflösung von $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ und $\nu_s(\text{SO}_2)$ nicht feststellen.

Eingegangen am 6. Februar 1970 [Z 166]

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner und Dr. G. Vitzthum
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen, Fahrstraße 17

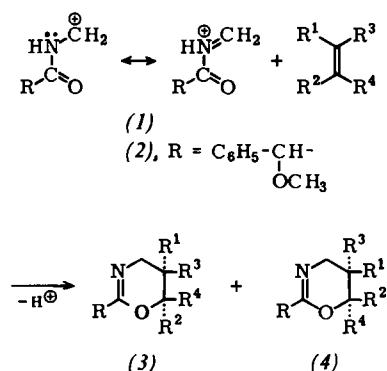
- [1] E. Lindner u. I.-P. Lorenz, unveröffentlicht.
[2] E. Lindner, G. Vitzthum, D. Langner u. I.-P. Lorenz, Angew. Chem. 82, 133 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 160 (1970).
[3] E. Lindner u. G. Vitzthum, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
[4] E. Lindner u. G. Vitzthum, Chem. Ber. 102, 4053, 4062 (1969).

Geometrie des Übergangszustandes bei polaren Cycloadditionen^[1] ^[**]

Von Richard R. Schmidt und Rudolf Machat^[*]

Die spezifische *cis*-Addition der Amidomethylium-Ionen (1) an Olefine^[2] ist Voraussetzung, aber kein Beweis für einen Synchronprozeß^[3]. Polare Cycloadditionen verlaufen jedoch möglicherweise zweistufig, auch wenn Orbitalsymme-

trie-Betrachtungen formal eine synchrone Bildung der beiden neuen σ -Bindungen befürworten. Zur Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten sollen Untersuchungen über die Geometrie des Übergangszustandes herangezogen werden.



Die Umsetzung von (2) mit Olefinen bestätigte die region- und stereospezifische *cis*-Addition^[2]. Da R chiral ist, wurden infolge asymmetrischer Induktion^[4] die beiden diastereomeren Oxazinderivate (3) und (4) in verschiedenen Mengen erhalten (s. Tabelle 1)^[5].

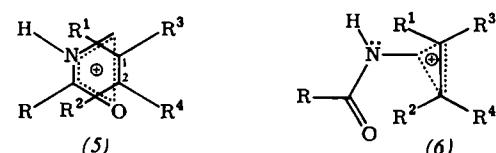
Tabelle 1. Aus (2) und Olefinen synthetisierte diastereomere 2-(α -Methoxybenzyl)-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazine (3) und (4).

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. (3) + (4) (%)	Ja, b (Hz)	(3)/(4) [a]
(a)	H	H ^a	H ^b	78	8.9	1.8 : 1
(b)	H	CH ₃	H	82	—	1.1 : 1
(c)	CH ₃	H ^a	H ^b	69	9.2	1.8 : 1
(d)	C ₂ H ₅	H ^a	H ^b	78	8.4	1.8 : 1
(e)	n-C ₃ H ₇	H ^a	H ^b	63	8.0	1.7 : 1
(f)	H	H	-(CH ₂) ₄ -	69	—	1.4 : 1
(g)	H	H	-(CH ₂) ₄ -	72	—	1.6 : 1
(h)	H ^b	H ^a	1,3-Cyclopentenyl	70	7.9 [8]	6.7 : 1

[a] NMR-spektroskopisch ermittelt.

Das Diastereomerenverhältnis sollte vor allem von den Substituenten des Olefins abhängen, die dem chiralen Zentrum R am nächsten sind. Bei vergleichbarer oder gleicher Größe von R¹ und R² sowie R³ und R⁴ kann daraus auf die Geometrie im Übergangszustand geschlossen werden. Als Bezugsgröße dient das Verhältnis (3a)/(4a) bei der Addition von Styrol. Demnach wird (3)/(4) bei den Addukten der Styrolerivate (b)–(e) vor allem von R² und praktisch kaum von R¹ beeinflusst. Im Übergangszustand dieser Reaktion ist R² also sehr viel näher bei R als R¹.

Dieses Ergebnis ist nur mit dem für synchrone Cycloadditionen diskutierten^[6] Übergangszustand (5) und nicht mit dem für den primär elektrophilen Angriff von (2) am Olefin typischen^[7] Übergangszustand (6) zu vereinbaren, denn der relative Abstand R¹–R/R²–R (R¹=R²=CH₃) beträgt bei (5) 2.6 : 1, bei (6) 1.1 : 1. Die starke Zunahme von (3)/(4) in der Reihe der Cyclooleinderivate (f) bis (h) stützt den cyclischen Übergangszustand (5). Außerdem kann daraus und aus dem starken Einfluß der Methylgruppe am C-Atom 2 bei (b) geschlossen werden, daß C-2 etwa zwei Bindungslängen vom asymmetrischen C-Atom in R entfernt ist; dies trifft nur für (5) zu.



Arbeitsvorschrift:

0.01 mol (2) und 0.015 mol Olefin wurden in 20 ml Eisessig bei 15 °C innerhalb 5 min mit 1.25 g konz. Schwefelsäure, gelöst in 5 ml Eisessig, versetzt. Nach 4 Std. wurde das Re-

aktionsgemisch bei 0 °C in ein Gemisch aus 100 ml 8 N NaOH und 100 ml Chloroform eingerührt. Aus der abgetrennten, mit Pottasche getrockneten Chloroform-Phase wurden (3) und (4) durch Destillation gewonnen.

Ein eingegangen am 10. Februar 1970 [Z 157]

[*] Doz. Dr. R. R. Schmidt und cand. chem. R. Machat
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Polare 1,4-Cycloaddition, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: R. R. Schmidt, Tetrahedron Letters 1969, 5279.

[2] R. R. Schmidt, Angew. Chem. 81, 576 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 602 (1969).

[3] Dies trifft, für sich betrachtet, auch auf die anderen in der mechanistischen Diskussion der Cycloadditionen verwendeten Kriterien zu; vgl. R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 312 (1969).

[4] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967).

[5] Durch unabhängige Untersuchungen mit optisch aktivem Material konnten Racemisierungen unter den Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden; außerdem ist die Reaktion irreversibel.

[6] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[7] G. Heublein, Z. Chem. 9, 281 (1969).

[8] Aus dem NMR-Spektrum kann die *exo*-Addition von (2) an Norbornen abgeleitet werden.

1-tert.-Butyl-vinyl-trifluormethansulfonat: Solvolyse und Umlagerung über ein Vinylkation^(**)

Von Antonio Garcia Martinez, Michael Hanack, Richard H. Summerville, Paul von Ragué Schleyer und Peter J. Stang^[*]

Bei der Solvolyse einfacher acyclischer und cyclischer Vinylhalogenide und Vinylsulfonsäureester könnten Vinylkationen als Zwischenstufen durchlaufen werden^[1]. Ein Kriterium dafür wäre die Bildung umgelagerter Solvolyseprodukte.

Umlagerungen von Vinylkationen, die durch Protonierung von Alkinen erzeugt wurden, sind bekannt^[2]; bei der Solvolyse einfacher acyclischer Vinylderivate wurden derartige Isomerisierungen dagegen noch nicht beschrieben^[3].

Für die Erzeugung von Vinylkationen durch Solvolyse von Vinylsulfonsäureestern sind die schnell reagierenden Trifluormethansulfonate^[4] besonders geeignet^[5]. Wir berichten über die Solvolyse des 1-tert.-Butyl-vinyl-trifluormethansulfonates (1), bei der sich umgelagerte Produkte bilden.

Zur Darstellung von (1) wurde Trifluormethansulfonsäure^[6] bei -20 °C langsam zu 3,3-Dimethyl-1-butin (4) getropft. Die Lösung wurde nach 30 min mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers konnte (1) destilliert werden. [Ausbeute 40–60%, Kp = 45–50 °C/15 Torr, NMR-Spektrum: τ = 4.95 (2H/q, J = 4 Hz); 8.80 (9H/s)]. (1) war gaschromatographisch einheitlich (3m-K-Säule, 100 °C); bei der Addition entstanden keine umgelagerten Produkte.

(1) wurde in 80-proz. wäßrigem Äthanol unter Puffern mit Pyridin drei Tage bei 80 °C solvolytiert. Dabei entstanden: 27% 3,3-Dimethyl-1-butin (4), 13% 2,3-Dimethylbutadien (5), 24% 3-Äthoxy-2,3-dimethyl-1-butene (6), 1% Pinakolon (7), 10% 2,3-Dimethyl-3-butene-2-ol (8) und 25% höher siedende Anteile (Mittelwerte aus fünf Ansätzen). Die Solvolyseprodukte wurden nach gaschromatographischer Trennung u. a. durch ihre NMR-, IR- und Massenspektren sowie — außer (6) — durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert.

Bei der Solvolyse von (1) in 50-proz. wäßrigem Äthanol (75 °C, 4 Std.) ohne Puffer fanden wir 76% (4), 14% (5), 1.5% (6), 2% (7), 1.5% (8) sowie 5% 1-Äthoxy-2,3-dimethyl-2-butene (9).