

Spektren von Hydroxo-Komplexen, Zuordnungen der drei geometrischen Isomeren von Bis(L-histidinato)-Komplexen). Auf die Zuordnung von Bindungsisomeren, etwa S- und N-gebundenes Thiocyanat, anhand des Elektronenspektrums wird verwiesen. Information über das Bindungsverhalten gibt sowohl das Ligandenfeld- als auch das Ladungsübergangs-Spektrum. Im letztgenannten Fall handelt es sich um einen Transfer von Liganden-Elektronen in die d-Schale des Zentralions. Eine Zuordnung der Bindungsisomeren ist möglich aufgrund verschiedener optischer Elektronegativitäten für S- und N-gebundenes Thiocyanat.

[GDCh-Ortsverband Harz, am 8. Januar 1971 in Clausthal] [VB 271]

Zur photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung von n-Octenen in Gegenwart von Organoaluminium-Verbindungen

Von Siegfried Warwel (Vortr.), H.-P. Hemmerich und Friedrich Asinger^[*]

Die reine *cis-trans*-Isomerisierung eines Olefins kann vorzugsweise durch eine reversible Radikaladdition an die olefinische Doppelbindung oder auf photochemischem Weg durch Einwirkung von UV-Licht oder γ -Strahlen bewirkt werden; in den beiden letzten Fällen ist dabei in der Regel die Gegenwart von Photosensibilisatoren wie Benzol oder Benzophenon notwendig.

Wir fanden nun, daß n-Octene mit innenstehender Doppelbindung bei Bestrahlung mit UV-Licht oder γ -Strahlen bei Raumtemperatur auch dann einer *cis-trans*-Isomerisierung unterliegen, wenn molare Mengen einer Organoaluminium-Verbindung (HAIR_2 ^[1] oder AlR_3) anwesend sind. Diese *cis-trans*-Isomerisierung, die unter sonst gleichen Bedingungen bei Abwesenheit der Organometall-Verbindung nicht beobachtet wird, verläuft ohne jegliche Verschiebung der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung im Olefinmolekül und führt unabhängig von der Konfiguration des eingesetzten Olefins praktisch zum thermodynamisch stabilen Gleichgewichtsgemisch der Konfigurationsisomeren. So wurde z. B. nach 37-stündiger γ -Bestrahlung (${}^{60}\text{Co}$ -Präparat, Strahlendosis: $4.3 \cdot 10^6$ rad) von *cis*-n-4-Octen in Gegenwart von Tri-n-butylaluminium (Molverhältnis 1:4) bei 22°C ein n-4-Octen zurückgewonnen, das nur noch zu 17.8% aus *cis*-, zu 82.2% aber aus *trans*-n-4-Octen bestand. Bei Einsatz von *trans*-n-4-Octen wurde nach Ablauf der Isomerisierungsreaktion ein *cis:trans*-Verhältnis von 18.1 zu 81.9 festgestellt.

Nicht nur $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, sondern auch $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ und $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ lassen – wenngleich in unterschiedlichem Umfang – eine reine *cis-trans*-Isomerisierung ablaufen; dabei ist $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ bedeutend weniger wirksam als die anderen genannten Verbindungen.

Die Konfigurationsisomerisierung wird deutlich behindert, wenn die Organometall-Verbindung durch Elektronendonoren komplexiert ist. Triäthylamin, Tetrahydrofuran und Di-n-butylsulfid verhindern die Isomerisierung nahezu vollständig. Der Reaktionsmechanismus der Isomerisierung ist noch weitgehend ungeklärt, doch müssen insbesondere Metall-Olefin- π -Komplexe als aktive Zwischenstufen in Betracht gezogen werden.

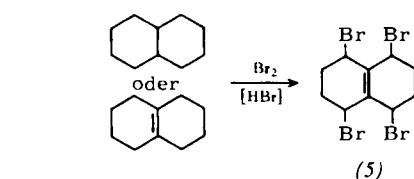
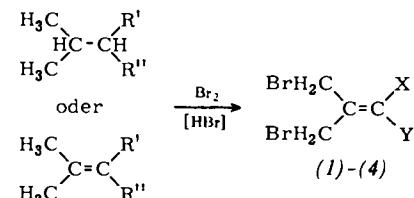
[Vortrag beim „Tag der Chemie“, am 22. Januar 1971 in Aachen] [VB 275]

[1] S. Warwel u. H.-P. Hemmerich, Tetrahedron Lett. 1970, 3185.

Über Bromierungen in flüssigem Brom

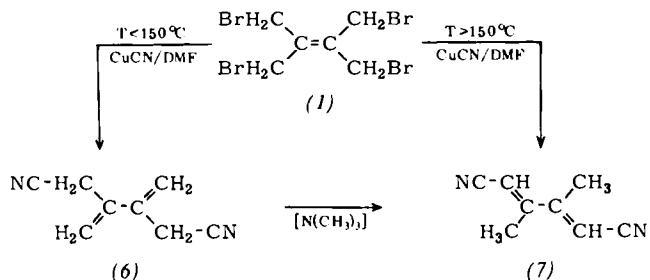
Von Hermann Stetter (Vortr.) und Erhard Tresper^[*]

Bei der Bromierung des Adamantans in flüssigem Brom war schon früher ein ionischer Mechanismus festgestellt worden, der zu einer schrittweisen selektiven Bromierung der tertiären Wasserstoffatome führt. Es wurde gefunden, daß bei der Bromierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit benachbarten tertiären Kohlenstoffatomen und bei tetraalkylierten Äthylenen definierte Bromierungsprodukte in teilweise hohen Ausbeuten erhalten werden können. Die nachstehenden Formelschemata geben einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen.



	R'	R''	X	Y
(1)	CH_3	CH_3	CH_2Br	CH_2Br
(2)	C_2H_5	CH_3	$\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$	CH_2Br
(3)	$\text{n-C}_3\text{H}_7$	CH_3	$\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$	CH_2Br
(4)	C_2H_5	C_2H_5	$\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$

Bei der Untersuchung der Reaktivität des Bromierungsproduktes Tetrakis(brommethyl)äthylen (1) in der Nitrilsynthese wurde mit Kupfer(I)-cyanid ein interessanter Reaktionsverlauf beobachtet, der durch folgendes Formelschema wiedergegeben werden kann:



Mit den Nitrilen (6) und (7) wurden eine Reihe charakteristischer Reaktionen durchgeführt.

[Vortrag beim „Tag der Chemie“, am 22. Januar 1971 in Aachen] [VB 276]

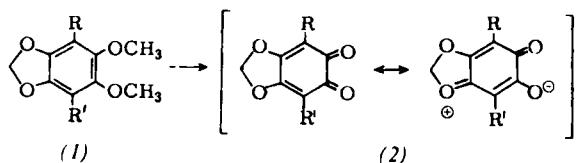
[*] Prof. Dr. H. Stetter und Dr. E. Tresper
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

[*] Dr. S. Warwel, Dipl.-Chem. H.-P. Hemmerich und Prof. Dr. F. Asinger
Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Alte Maastrichter Straße 2

Über substituierte *o*-Benzochinone^[1]

Von Franz Dallacker, Zoltan Damó und Gernot Löhnert
(Vortr.)^[2]

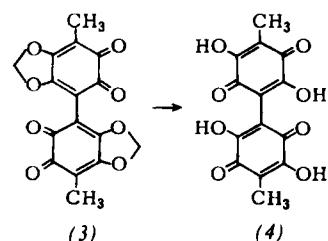
Zur Synthese niedermolekularer sekundärer Pflanzenstoffe behandelten wir die durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf 2,3-Dimethoxy-5,6-methylendioxyphenyl-lithium leicht darstellbaren Verbindungen (1a)–(1c) mit verdünnter Salpetersäure. Dabei entstanden die durch Resonanz stabilisierten 4,5-Methylendioxy-*o*-benzochinone (2a)–(2c) in guten Ausbeuten.



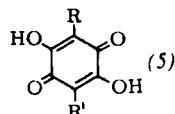
R	R'	(1)		(2)	
		Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a) $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}$	H	43	72	110–111	74
(b) $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{12}$	H	49–50	69	105–107	78
(c) $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{18}$	H_3C	49–50	65	114	75

[*] Prof. Dr. F. Dallacker, Dr. Z. Damó und Dipl.-Chem. G. Löhnert
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

Analog ließ sich auch das Ditolu-di-*o*-chinon-Derivat (3) (Zers.-P. 256 °C) in 72-proz. Ausbeute darstellen.



Beim Ansäuern der in wäßrigem Kaliumhydroxid (eventuell unter Zusatz einiger Milliliter Äthanol) gelösten Chinone (2a)–(2c) und (3) mit Salzsäure fallen die Naturstoffe Embelin (5a), Rapanon (5b), Oosporein (4) und das Dihydromaesachinon (5c) in hohen Ausbeuten an.

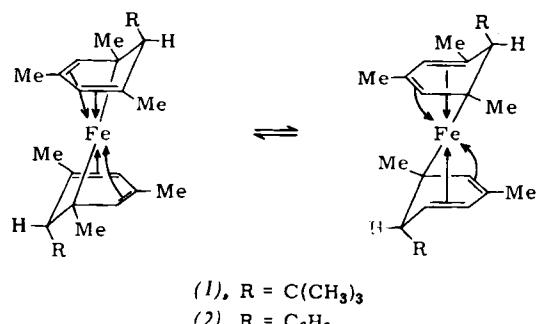


[Vortrag beim „Tag der Chemie“, am 22. Januar 1971 in Aachen]
[VB 277]

[1] Derivate des Methylendioxybenzols, 29. Mitteilung. – 28. Mitteilung: F. Dallacker, Monatsh. Chem. 100, 742 (1969).

RUNDSCHAU

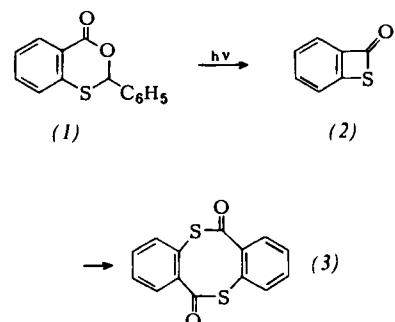
Über Pseudoferrocene berichten J.F. Helling und D.M. Braitsch. Bis(6-tert.-butyl-1,3,5-trimethylcyclohexadienyl)-eisen(II) (1) und das 6-Phenyl-Analogon (2), aus Bis(mesitylen)eisen(II)-hexafluorophosphat mit tert.-Butyllithium bzw. Phenyllithium gewonnen, zeigen temperaturabhängige, einfache NMR-Spektren, die auf fluktuierende Bindungen schließen lassen. Nach den Spektren ist entweder freie Rotation um die Achse Ring–Fe–Ring oder gar



keine Rotation möglich, aber keine gehinderte Rotation. (1) und (2), Fp = 203–204 °C bzw. 102–105 °C, sind gegenüber Luft und Wasser beständig. Oberhalb der Temperaturen, bei welchen sich die NMR-Spektren nicht mehr ändern (+100 bzw. +2 °C), könnten (1) und (2) möglicherweise als Komplexe des Homocyclopentadienidions, d. h. als „Pseudoferrocene“, vorliegen. / J. Amer. Chem. Soc. 92, 7207, 7209 (1970) / -Kr.

[Rd 314]

2-Thiobenzopropiolacton (2), das S-Analogon des unbekannten Benzopropiolactons, synthetisierten O.L. Chapman und C.L. McIntosh durch Bestrahlung des Benzoxathianons (1) bei –194 °C in CHCl_3 und wiesen es IR-spektroskopisch nach ($\nu(\text{C=O}) = 1803 \text{ cm}^{-1}$). Beim Erwärmen der



Probe auf –40 °C bildet sich aus (2) das Dimere (3). Die Bestrahlung von (2) in Gegenwart von Methanol liefert *o*-Mercaptobenzoësäure-methylester. / J. Amer. Chem. Soc. 92, 7001 (1970) / -Ma.

[Rd 318]

Hydridobis(π -cyclopentadienyl)phenylwolfram

($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$)₂WHC₆H₅ erhielten M.L.H. Green und P.J. Knowles aus Dihydridobis(π -cyclopentadienyl)wolfram und Benzol in Gegenwart von Dienen wie Isopren bei 120 °C. Das gelbe, sublimierbare Phenyl-derivat entsteht in 15%