

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 Ligandenelektronen 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 ($\text{HAIR}_2^{(1)}$ 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 C=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}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 insbe-

sondere Metall-Olefin- π -Komplexe als aktive Zwischenstufen in Betracht gezogen werden.

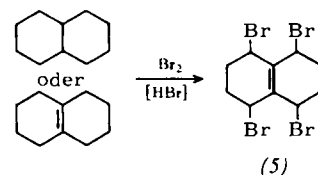
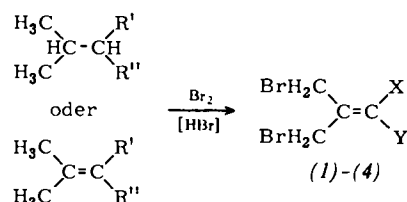
[Vortrag beim „Tag der Chemie“, am 22. Januar 1971 in Aachen] [VB 275]

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

Über Bromierungen in flüssigem Brom

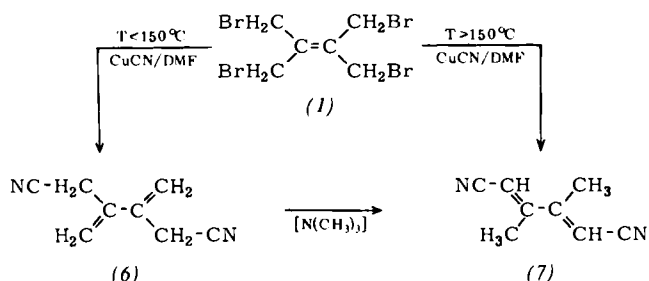
Von Hermann Stetter (Vortr.) und Erhard Tresper^[*]

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 ₂ Br | CH ₂ Br |
| (2) | C ₂ H ₅ | CH ₃ | CHBr—CH ₂ Br | CH ₂ Br |
| (3) | n-C ₃ H ₇ | CH ₃ | CHBr—CHBr—CH ₃ | CH ₂ Br |
| (4) | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CHBr—CH ₂ Br | CHBr—CH ₂ 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]

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

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