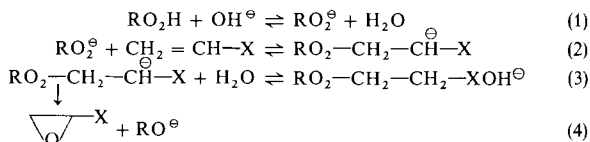


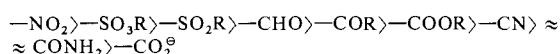
Zur basenkatalysierten Reaktion organischer Hydroperoxide mit elektronenarmen Olefinen

Von Heinz Kropf (Vortr.) und Michael Ball^[*]

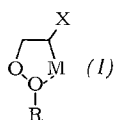
Organische Hydroperoxide reagieren mit elektronenarmen Olefinen basenkatalysiert entweder zu den Dialkylperoxiden^[1, 2] oder im Sinne der von Weitz und Scheffer^[3] gefundenen Epoxidierung α, β -ungesättigter Ketone mit H_2O_2 zu Epoxiden^[4, 5]



Eine Abgrenzung dieser beiden Richtungen aufgrund der thermodynamischen Aciditätsreihe



wobei mit stark acidifizierenden Substituenten die Epoxide erhalten werden sollen^[4], erscheint nach unseren Ergebnissen^[2], insbesondere mit Vinylsulfonsäureestern und Divinylsulfon, nicht möglich. Ein Zusammenhang ergibt sich dagegen mit der Lebensdauer des intermediären Carbanions, d. h. der Protonierungsgeschwindigkeit als Quotient von kinetischer und thermodynamischer Acidität der erhaltenen Peroxide, wie auch die Abhängigkeit der Ausbeuten an Dialkylperoxid von der Konzentration an Alkali und dem Lösungsmittel zeigt. Der Einfluß der Art des Alkalis – Erhöhung der Peroxidausbeuten in der Reihenfolge $\text{KOH} < \text{NaOH} < \text{LiOH}$ – läßt vermuten, daß die Eliminierung zum Epoxid über einen cyclischen Übergangskomplex (1) verläuft. Für diese Ansicht spricht auch, daß mit H_2O_2 fast ausschließlich die Epoxide erhalten werden.



[*] Prof. Dr. H. Kropf und Dipl.-Chem. M. Ball
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] D. Harman, US-Pat. 2508256 (1948) und Brit. Pat. 658816 (1948), Shell Development Co.

[2] H. Kropf et al., Tetrahedron 26, 1347 (1970); Liebigs Ann. Chem. 743, 151 (1971).

[3] E. Weitz u. A. Scheffer, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 2327 (1921).

[4] N. C. Yang u. R. A. Finnegan, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5845 (1968).

[5] G. B. Payne, J. Org. Chem. 25, 275 (1960).

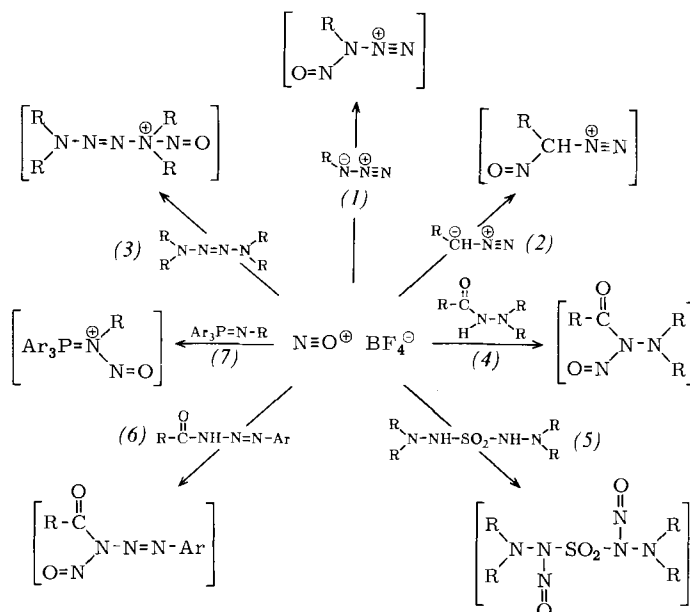
Elektrophile Nitrosierungen mit Nitrosyl-tetrafluoroborat

Von Richard Kreher (Vortr.), Hans Hennige und Manfred Schmidt^[*]

Die Komplexierung von Aziden mit Lewis-Säuren wurde von uns systematisch als Methode zur Erzeugung von N-Diazonium-Ionen studiert^[1]. Eine konsequente Erweiterung

[*] Prof. Dr. R. Kreher, Dr.-Ing. H. Hennige und Dipl.-Ing. M. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

zung dieser Arbeiten ist die Nitrosierung organischer Azide (1) mit Nitrosyl-tetrafluoroborat^[2]. Einen unabhängigen Zugang zu N-Diazonium-Salzen, die als Vorläufer von Nitrenium-Ionen Beachtung verdienen^[3], sollten auch die Umsetzungen von 2-Tetrazinen (3) sowie von acylierten Hydrazinen (4) und N,N'-Sulfonyl-dihydrazinen (5) mit dem gleichen Elektrophil liefern.



Nach unseren Erfahrungen lassen sich auch 1-Acyl-3-aryl-triazene (6) und substituierte Iminophosphorane (7) mit einem nucleophilen Stickstoffatom bereits unter milden Bedingungen mit dem reaktiven Nitrosyl-tetrafluoroborat nitrosieren^[4]. Diese Umsetzungen verschaffen einen eleganten Zugang zu reaktiven Nitroso-Verbindungen, die in der Regel nicht isolierbar sind und mechanistisch interessante Fragmentierungsreaktionen eingehen. Die universelle Bedeutung dieser Folgereaktionen im Hinblick auf die Erzeugung reaktiver kationischer Zwischenstufen wurde kommentiert.

[1] R. Kreher u. G. Jäger, Z. Naturforsch. 20b, 1131 (1965); Angew. Chem. 77, 963 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 952 (1965); R. Kreher, Vortrag bei der Chemiedozenten-Tagung 1970 in Köln.

[2] Unter analogen Bedingungen zeigen die untersuchten isoelektronischen Diazo-Verbindungen (2) überraschend ein unterschiedliches Verhalten. – Vgl. G. Wagner, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1971.

[3] P. G. Gassmann, Accounts of Chemical Research 3, 26 (1970).

[4] Über den Einsatz von Nitrosyl-tetrafluoroborat zur Erzeugung von Carbonium-Ionen aus organischen Aziden berichteten M. P. Doyle u. W. Wierenga, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4999 (1970).

Molekül- und Kristallstrukturen einiger Ni(0)-Komplexe

Von Carl Krüger (Vortr.), B. L. Barnett und Y.-H. Tsay^[*]

Elementarer Stickstoff wird von Bis(tricyclohexylphosphan)nickel als Bis[bis(tricyclohexylphosphan)nickel]distickstoff (1) fixiert^[1], $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni}_2\text{N}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$. Die Röntgenstrukturanalyse von (1) ergibt ein lineares Ni—N—N—Ni-System (Ni—N: 1.78 Å, N—N: 1.12 Å). Die P_2Ni -Gruppierungen sind um 105° gegeneinander

[*] Dr. C. Krüger, B. L. Barnett und Y.-H. Tsay
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1