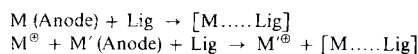


chemischem Weg zu einer Synthese aus kompaktem Metall (Anode) und Ligand.

Realisiert werden konnte diese Synthese bei Cyclooctatetraen-nickel(0), Bis-cyclooctatetraen-nickel(0) und Bis-cyclooctatetraen-eisen(0).

Ist der kathodisch gebildete Komplex leichter oxidierbar als das Anodenmetall, so müssen entweder die Elektrodenräume durch Diaphragmen getrennt werden, oder es kann ein leichter oxidierbares Metall als Anode verwandt werden. Hier hat sich besonders Aluminium bewährt. Für die elektrochemische Gesamtreaktion gilt dann:



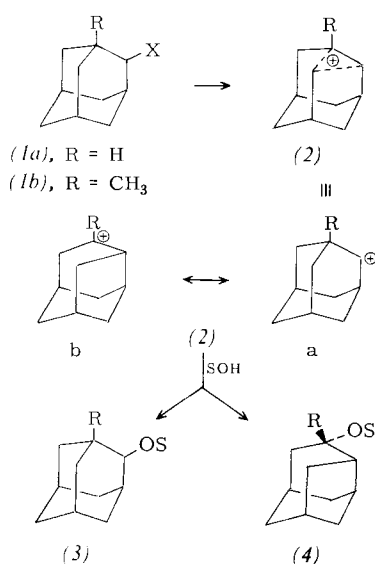
$$M' = \frac{1}{3} \text{Al}$$

Dieser allgemeine Fall ließ sich bei der Synthese von Cyclooctatetraen-titanchlorid, Bis-cyclooctatetraen-zirkoniumdichlorid, π -Cyclooctenyl-kobalt-1,5-cyclooctadien, Bis-1,5-cyclooctadien-nickel und 1,5,9-Cyclododecatrien-nickel verwirklichen.

Die Solvolyse von 1-Methyl-2-adamantyl-Verbindungen (Einfluß einer β -Methyl-Substitution auf die Solvolyse sekundärer Verbindungen)

Von Dieter Lenoir (Vortr.) und Paul v. R. Schleyer^[*]

Die Solvolyse von unsubstituierten 2-Adamantyl-Verbindungen (1), R = H, X = Tosyloxy oder Brom, ist als Modell für einen limitierenden Solvolysemechanismus (k_c -Mechanismus) sekundärer Substrate gewählt worden. Während eine Förderung durch das Lösungsmittel (k_s -Mechanismus) ausgeschlossen werden konnte, war die Frage nach der Größe eines möglichen anchimeren Anteils (k_A) von besonderem Interesse.



Es wurde daher der Einfluß einer Carbonium-ion-stabilisierenden Methylgruppe an C-1 auf die Natur des sekundären Ions (2) untersucht. Die Solvolysengeschwindigkeit der substituierten Verbindungen (1), R = CH₃, X = Tosyl-

oxy oder Brom, ist bei 25°C etwa 35-mal größer als die der unsubstituierten Verbindungen (1), R = H, X = Tosyloxy oder Brom. Während bei der kinetisch kontrollierten Solvolyse der unsubstituierten Verbindung (1a), X = Tosyloxy, in Eisessig nur 0.4% des Umlagerungsproduktes (4) mit R = H, OS = Acetat gebildet wird, ist bei der Solvolyse von (1b) in 60-proz. Aceton der Anteil an Umlagerungsprodukt (4) mit R = CH₃, OS = OH auf 30% erhöht.

Diese kinetischen Befunde, vor allem die Bildung des Umlagerungsproduktes mit einheitlicher 4-exo-Protoadamantan-Struktur machen deutlich, daß das Ion (2) mit R = H nur sehr schwach verbrückt ist, dagegen das Ion (2) mit R = CH₃ einen beträchtlichen Anteil an verbrücktem Charakter aufweist. Nur im substituierten Ion ist infolge der Kompensation elektronischer Effekte durch Spannungseffekte die Energie der beiden kanonischen Formen a und b weniger verschieden.

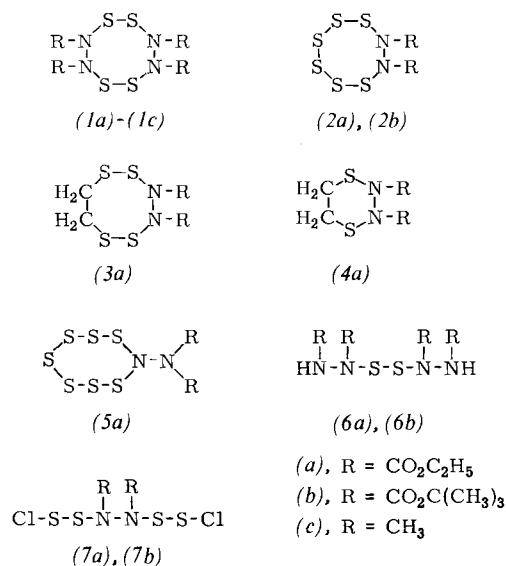
Die besondere Stabilität des Ions (2) mit R = CH₃ wird auch durch das Ergebnis der Solvolyse der 4-epimeren 4-Methylprotoadamantyl-3,5-dinitrobenzoate in 60-proz. Aceton gestützt; unter kinetischer Kontrolle erhält man aus beiden Substraten ein ähnliches Produktverhältnis wie aus (1b), so daß das Ion (2) allen drei Substraten gemeinsame Zwischenstufe ist.

Die Anwendung der linearen Freie-Energie-Beziehung zeigt, daß das Protoadamantan- etwa 11 kcal/mol energiereicher als das Adamantan-System ist; dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen konformationsanalytischer Berechnungen hinreichend überein.

Sulfan-Derivate des Hydrazins

Von Karl-Heinz Linke (Vortr.), Herbert Lingmann, Rudolf Bimczok, Hans Jürgen Göhausen und Dietmar Skupin^[*]

Während Hydrazin durch Chlorsulfane zu Stickstoff oxidiert wird, konnte durch Reaktion von Hydrazindicarbonsäureestern oder Dimethylhydrazin mit Chlorsulfanen eine Reihe cyclischer und offenkettiger Sulfanderivate des Hydrazins synthetisiert werden:



[*] Dr. D. Lenoir und Prof. Dr. P. v. R. Schleyer
Princeton University, Department of Chemistry
Princeton, New Jersey 08540 (USA)

[*] Prof. Dr. K.-H. Linke, Dr. H. Lingmann, Dipl.-Chem. R. Bimczok,
Dipl.-Chem. H. J. Göhausen und Dipl.-Chem. D. Skupin
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47