

gelten, daß (1c) aus bisher unbekannten Gründen instabiler als (1a) ist. Der stark negative Wert von ΔS^\ddagger deutet nicht nur auf einen synchronen, hohe sterische Ansprüche stellenden Geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin, sondern auch darauf, daß (1c) im Vergleich zu (1a)^[2] diesen nur in einem erhöhten Ordnungszustand erreichen kann.

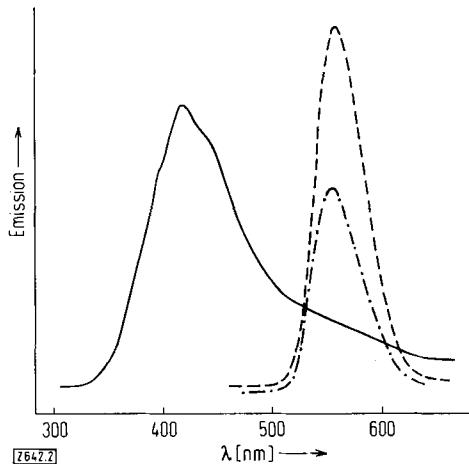


Abb. 2. Chemilumineszenz von (1c) allein (—), Chemilumineszenz von (1c) und Rubrin (— · —), Fluoreszenz von Rubrin allein (— · · —).

α -Peroxylactone sollten nach *McCapra*^[13] unter Lichtaussendung zum Aldehyd oder zum Keton decarboxylieren. Abbildung 2 zeigt das Chemiluminesenzspektrum von (1c) in CCl_4 mit einem Maximum bei 415 nm und einer breiten Endemission bis etwa 650 nm. Als Modell für (1c) kann angeregtes Di-tert.-Butylketon dienen, das bei 405 nm fluoresziert^[14].

Die Gegenwart eines Fluoreszenzacceptors wie Rubrin (R) erhöht die Chemilumineszenz um ca. den Faktor 10^3 , während natürlich nur noch das Fluoresenzspektrum von R ($\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$) zu beobachten ist (Abb. 2).

Da sich das Chemiluminesenzspektrum in Gegenwart von R und das Fluoresenzspektrum von R allein decken, ist damit die Energieübertragung von elektronisch angeregtem (7c) auf R bewiesen. Die Intensitätsabnahme der Chemilumineszenz entspricht ebenfalls einer Zersetzungsgeschwindigkeit 1. Ordnung. Erstaunlicherweise erhöht die Anwesenheit von R auch für (1c) [vgl. (1a)^[2]] den K-Wert nicht unbeträchtlich (Abb. 1), wofür wir gegenwärtig noch keine Erklärung haben.

Eingegangen am 11. April 1972 [Z 642]

- [1] *W. Adam u. J. C. Liu*, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.
- [2] *W. Adam u. J. C. Liu*, unveröffentlichte Versuche.
- [3] *T. A. Hopkins, H. H. Seeliger, E. H. White u. M. W. Cass*, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 7148 (1967); *F. McCapra, Y. C. Chang u. V. P. Francois*, *Chem. Commun.* 1968, 22.
- [3a] *F. McCapra u. Y. C. Chang*, *Chem. Commun.* 1967, 1011.
- [4] *O. Shimomura u. F. H. Johnson*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 44, 340 (1971).
- [5] *M. Deluca u. M. E. Dempsey*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 40, 117 (1970).
- [6] *M. Deluca, M. E. Dempsey, K. Hori, J. E. Wampler u. M. J. Cormier*, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 68, 1658 (1971).
- [7] *F. McCapra, D. G. Richardson u. Y. C. Chang*, *Photochem. Photobiol.* 4, 1111 (1965).
- [8] *L. J. Ballyky*, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3230 (1970).
- [9] *Y. N. Kuo, F. Chen, C. Ainsworth u. J. J. Bloomfield*, *Chem. Commun.* 1971, 135.
- [10] *G. R. Rubottom u. M. Lopez*, 11. Lateinamerikanischer Chemiekongreß, Santiago/Chile, 1972.
- [11] *D. A. Applequist u. L. Kaplan*, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2194 (1965).
- [12] *H. Stetter u. E. Rauscher*, *Chem. Ber.* 93, 1161 (1960).
- [13] *F. McCapra*, *Chem. Commun.* 1968, 155.
- [14] *M. O'Sullivan u. A. C. Testa*, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5842 (1970).

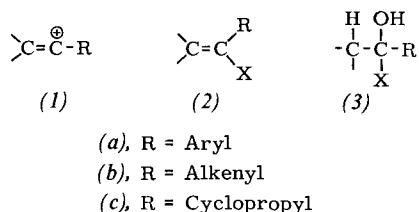
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Bildung und Nachweis von Vinyl-Kationen

Von *C. A. Grob*^[*]

Vor einigen Jahren noch unbeachtet und abgelehnt, sind Vinyl-Kationen (1) jetzt Gegenstand einer wachsenden Zahl von Untersuchungen. In diesen Kationen befindet sich die positive Ladung formal am Kohlenstoffatom einer olefinischen Doppelbindung. Mit nur zwei – vermutlich linear – angeordneten Liganden gehören sie zur Gruppe der disubstituierten Carbenium-Ionen.

Die vielfach vorgebrachten Einwände gegen die Existenz von Vinyl-Kationen sind nicht unberechtigt, fußen sie doch auf der Erfahrung, daß einfache Vinylhalogenide (2)

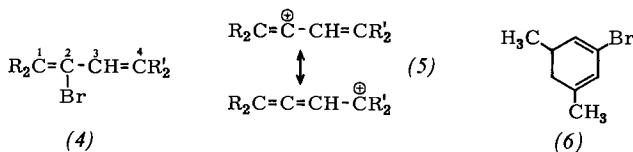


(X = Halogen) im Gegensatz zu den gesättigten Alkylhalogeniden in wässrigen Medien weder hydrolysiert werden noch mit Silbernitrat unter Abscheidung von Silberhalogenid reagieren. Befindet sich aber in α -Stellung ein elektronenliefernder Arylest (2a), so kann es bereits unter relativ milden Bedingungen zur Ionisation kommen, wie erstmals 1964 gezeigt wurde^[1]. Dabei bilden sich in wässrig-alkoholischer Lösung Ketone (über die Enole, Enoläther

[*] Prof. Dr. C. A. Grob
 Institut für Organische Chemie der Universität
 CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

und Acetylen-Derivate nach dem S_N1 -E1-Mechanismus. Eine ähnliche Reaktionsförderung bewirken Alkenyl-(2b)^[2] und Cyclopropyl-Substituenten (2c)^[3].

Im Falle von α -aryl-substituierten Vinylbromiden vom Typ (2a) ist die Reaktionsgeschwindigkeit in voraussehbarer Weise vom Substituenten am Benzolring abhängig. Sie wird aber von der Wasserstoffionenkonzentration des Mediums nicht beeinflußt, so daß eine säurekatalysierte Addition über die Zwischenstufe (3)^[4] ausgeschlossen werden kann.



Bei der Solvolysen von 2-Brom-1,3-dienen (4) ist bemerkenswert, daß eine oder zwei Methylgruppen an C-1 [(4), $\text{R}=\text{CH}_3$] die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch nicht beeinflussen. Hingegen erhöhen zwei Methylgruppen an C-4 [(4), $\text{R}'=\text{CH}_3$] die Reaktionsgeschwindigkeit um

mehr als fünf Zehnerpotenzen, wie aufgrund der Elektronenverteilung im mesomeren Vinyl-Kation (5) erwartet werden konnte. Diese Elektronendelokalisation setzt voraus, daß C-1, C-2 und C-3 die von der allenartigen Grenzformel geforderte lineare Anordnung besitzen. Wird dies verhindert, wie im cyclischen 2-Bromdien (6), so tritt die notorische Reaktionsträgheit der Vinylhalogenide wieder in Erscheinung^[5]. Vinyl-Kationen weisen viele Merkmale gewöhnlicher Carbenium-Ionen auf, wie die Neigung zur Isomerisierung^[6] oder Umlagerung über Ionenpaare. Eingehende mechanistische Untersuchungen sind in mehreren Laboratorien im Gange.

[GDCh-Ortsverband Leverkusen, am 19. April 1972] [VB 338]

- [1] C. A. Grob u. G. Csek, *Helv. Chim. Acta* **47**, 194 (1964).
 [2] C. A. Grob u. R. Spaar, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1439; *Helv. Chim. Acta* **53**, 2119 (1970).
 [3] M. Hanack u. T. Bässler, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 2117 (1969); S. A. Sherrod u. R. G. Bergmann, *ibid.* **91**, 2115 (1969).
 [4] C. A. Grob u. H. R. Pfaendler, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2060 (1971).
 [5] C. A. Grob u. H. R. Pfaendler, *Helv. Chim. Acta* **53**, 2130 (1970).
 [6] C. A. Grob u. R. Nussbaumer, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2528 (1971).

RUNDSCHAU

Die Bildung von Alkalimetallkomplexen in Lösung behandelt R. Winkler in einer Übersichtsarbeit. Zuerst werden allgemeine Eigenschaften von Komplexbildungsreaktionen beschrieben, dann die besonderen der Komplexe von Alkalimetall-Ionen. Einer Erörterung der Meßmethoden für die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der Bildung von Alkalimetallkomplexen mit dem Modell- und Indikatorliganden Murexid in Methanol folgt eine eingehende Diskussion der Eigenschaften biologischer Substanzen mit spezifischer Transportfähigkeit für Alkalimetall-Ionen, z. B. Antibiotika mit Cyclopeptid-, Cyclodepsipeptid- oder Makrolidstruktur. [Kinetics and Mechanism of Alkali Ion Complex Formation in Solution. Structure and Bonding **10**, 1–24 (1972); 38 Zitate]

[Rd 503 –H]

Die Bindungseigenschaften anorganischer Pseudohalogenide mit den dreiatomigen Gruppen Azid, Fulminat, Cyanat und Thiocyanat diskutiert Z. Iqbal. Daten über die Geometrien der Moleküle und Gitterstrukturen, Schwingungs- und Elektronenspektren, Gitterenergien und Bildungswärmen werden zu Vergleichen zwischen den Stoffklassen herangezogen. Ein gesonderter Abschnitt befaßt sich mit dem aus dem Rahmen fallenden thermischen Verhalten der Azide und Fulminate. [Intra- and Inter-Molecular Bonding and Structure of Inorganic Pseudohalides with Triatomic Groupings. Structure and Bonding **10**, 25–55 (1972); 86 Zitate]

[Rd 504 –H]

Die derzeitigen Vorstellungen über die Bindung in Carbonyl-Metall-Verbindungen werden von P. S. Braterman abgehandelt. Die qualitative Beschreibung der Bindung zwischen Metall und Kohlenstoff im Rahmen der Theorie der Molekülorbitale wird erläutert, desgleichen die Bindungsverhältnisse in mehrkernigen Verbindungen ohne und mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung. Ein kürzerer zweiter Abschnitt befaßt sich mit den theoretischen Versuchen, Energiezustände von Carbonylen quantitativ zu erfassen. [Spectra and Bonding in Metal Carbonyls, Part A: Bonding. Structure and Bonding **10**, 57–86 (1972); 110 Zitate]

[Rd 505 –H]

Spektren und Strukturen der Tetracyanokomplexe von Platin, Palladium und Nickel werden in zwei Arbeiten von S. Jerome-Lerutte und M. L. Moreau-Colin behandelt. Die erste befaßt sich mit den Schwingungsspektren dieser Verbindungsklasse und den daraus abgeleiteten Kraftkonstanten, die zweite mit den Elektronenspektren; hier wird jeweils zwischen den Spektren „freier“ Ionen (in Lösungen) und den Spektren im Kristallverband unterschieden. Schließlich wird auch auf die Lumineszenz der Tetracyanoplinate eingegangen. [Vibrational Spectra and Structural Properties of Complex Tetracyanides of Platinum, Palladium, and Nickel. Structure and Bonding **10**, 153–166 (1972); 35 Zitate. – Electronic Spectra and Structural Properties of Complex Tetracyanides of Platinum, Palladium, and Nickel. *Ibid.* **10**, 167–190 (1972); 33 Zitate]

[Rd 508 –H]