

Tabelle 2. Interatomare Abstände in  $K_6[Fe_2O_6]$  bis  $5\text{ \AA}$ .

	K <sup>1</sup>	K <sup>2</sup>	K <sup>3</sup>	Fe	O <sup>1</sup>	O <sup>2</sup>
K <sup>1</sup>	3.57 <sub>7</sub> (2 ×) 4.32 <sub>0</sub> (2 ×)	3.35 <sub>7</sub> (2 ×) 4.85 <sub>0</sub> (2 ×)	3.49 <sub>6</sub> (2 ×) 4.85 <sub>0</sub> (2 ×)	3.21 <sub>4</sub> (2 ×) 3.80 <sub>1</sub> (2 ×)	3.23 <sub>3</sub> (2 ×) 3.87 <sub>0</sub> (2 ×)	2.74 <sub>4</sub> (2 ×) 2.77 <sub>8</sub> (2 ×) 4.83 <sub>5</sub> (2 ×) 4.86 <sub>3</sub> (2 ×)
K <sup>2</sup>	3.35 <sub>7</sub> (2 ×) 4.32 <sub>0</sub> (2 ×)	3.81 <sub>6</sub> (2 ×) 4.20 <sub>4</sub>	3.37 <sub>1</sub> (2 ×) 3.74 <sub>0</sub> (2 ×)	3.52 <sub>5</sub> (2 ×) 4.53 <sub>0</sub> (2 ×) 4.61 <sub>6</sub> (2 ×)	3.01 <sub>4</sub> (2 ×) 4.98 <sub>8</sub> (2 ×) 4.60 <sub>4</sub> (2 ×) 4.98 <sub>8</sub> (2 ×)	2.70 <sub>8</sub> (2 ×) 2.89 <sub>8</sub> (2 ×) 4.60 <sub>4</sub> (2 ×) 4.98 <sub>8</sub> (2 ×)
K <sup>3</sup>	3.49 <sub>6</sub> (2 ×) 4.85 <sub>0</sub> (2 ×)	3.37 <sub>1</sub> (2 ×) 3.74 <sub>0</sub> (2 ×)	2.89 <sub>4</sub>	3.26 <sub>0</sub> 3.29 <sub>2</sub> 3.83 <sub>1</sub> 4.36 <sub>5</sub>	2.52 <sub>8</sub> 4.10 <sub>3</sub> 4.46 <sub>9</sub>	2.78 <sub>1</sub> (2 ×) 3.27 <sub>0</sub> (2 ×) 4.28 <sub>4</sub> (2 ×) 4.45 <sub>5</sub> (2 ×)
Fe	3.21 <sub>4</sub> (2 ×) 3.80 <sub>1</sub> (2 ×)	3.52 <sub>5</sub> (2 ×) 4.53 <sub>0</sub> (2 ×) 4.61 <sub>6</sub> (2 ×)	3.26 <sub>0</sub> 3.29 <sub>2</sub> 3.83 <sub>1</sub> 4.36 <sub>5</sub>	2.71 <sub>0</sub>	1.94 <sub>2</sub> 1.95 <sub>3</sub> 4.64 <sub>5</sub>	1.84 <sub>9</sub> (2 ×) 4.05 <sub>5</sub> (2 ×) 4.87 <sub>9</sub> (2 ×)
O <sup>1</sup>	3.23 <sub>3</sub> (2 ×) 3.87 <sub>0</sub> (2 ×)	3.01 <sub>4</sub> (2 ×) 4.98 <sub>8</sub> (2 ×)	2.52 <sub>8</sub> 4.10 <sub>3</sub> 4.46 <sub>9</sub>	1.94 <sub>2</sub> 1.95 <sub>3</sub> 4.64 <sub>5</sub>		3.12 <sub>9</sub> (2 ×) 3.21 <sub>2</sub> (2 ×) 4.19 <sub>2</sub> (2 ×) 4.50 <sub>5</sub> (2 ×) 4.77 <sub>3</sub> (2 ×)
O <sup>2</sup>	2.74 <sub>4</sub> 2.77 <sub>8</sub> 4.83 <sub>5</sub> 4.86 <sub>3</sub>	2.89 <sub>8</sub> 2.70 <sub>8</sub> 4.60 <sub>4</sub> 4.98 <sub>8</sub>	2.78 <sub>1</sub> 2.87 <sub>0</sub> 4.28 <sub>4</sub> 4.45 <sub>5</sub>	1.84 <sub>9</sub> 4.05 <sub>5</sub> 4.87 <sub>9</sub>	3.12 <sub>9</sub> 3.21 <sub>2</sub> 4.19 <sub>2</sub> 4.50 <sub>5</sub> 4.77 <sub>3</sub>	3.04 <sub>3</sub> 3.78 <sub>2</sub> 4.11 <sub>0</sub> 4.20 <sub>9</sub> 4.36 <sub>6</sub> (2 ×) 4.80 <sub>9</sub> 4.85 <sub>4</sub>

hypothetische Molekül  $CoCl_4$  ist, kann man vermuten, daß auch andere, noch unbekannte kationenreiche Oxide der Übergangsmetalle im Bau des „isolierten“ Anions dem entsprechenden Chlorid gleichen.

Eingegangen am 8. Juni 1973 [Z 857]

[1] Teil der Dissertation H. Rieck, Universität Gießen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. Müller-Buschbaum, Kiel, für die Bereitstellung des Vierkreis-Diffraktometers und Herrn Dr. Deiseroth für nützlichen Rat.

[2] H. Sabrowsky u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem. 358, 241 (1968).

[3] H. Rieck u. R. Hoppe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[4] M. Jansen u. R. Hoppe, Naturwissenschaften 60, 104 (1973).

## Vierwertiges Kupfer: $Cs_2[CuF_6]$ <sup>[1]</sup>

Von Werner Harnischmacher und Rudolf Hoppe<sup>[\*]</sup>

Als erste Kupfer(IV)-Verbindung erhielten wir nach zahlreichen vergeblichen Versuchen<sup>[2]</sup> aus vorfluorierten Gemengen von  $CsCuCl_3$  und  $CsCl$  (1:1, Chemikalien p.a. Merck; 15 h, 370°C,  $F_2$ -Strom) durch Druckfluorierung (Monel-Autoklav; 3d, 410°C, 350 atm  $F_2$ ) prächtig orangerotes Cäsium-hexafluorocuprat(IV), das mit Wasser stürmisch unter Zersetzung reagiert.

Guinier-Aufnahmen nach Simon<sup>[3]</sup> sind frei von  $Cs_3CuF_6$ -Reflexen und bestätigen die sich bereits im Debyeogramm ( $Cu-K\alpha$ ) andeutende Aufspaltung der Reflexabfolge des  $K_2[PtCl_6]$ -Typs ('a'  $\approx 8.7\text{ \AA}$ ), was mit dem für  $d^7$ -Konfiguration („low spin“) zu erwartenden Jahn-Teller-Effekt zusammenhängen dürfte.

Nach vorläufigen Messungen ist  $Cs_2[CuF_6]$  (F: gef. 25.5, 25.8%; ber. für  $Cs_2CuF_6$ : 25.71, für  $Cs_2CuF_5$ : 22.39%)

[\*] Prof. Dr. R. Hoppe und Dipl.-Chem. W. Harnischmacher  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
63 Gießen, Südanlage 6

paramagnetisch und befolgt (3.2–294°K) praktisch ( $\Theta = -3^\circ K$ ) das Curiesche Gesetz. Ähnlich wie bei  $Cs_2K[AgF_6]$ <sup>[4]</sup> liegt das beobachtete magnetische Moment mit  $\mu = 1.5\mu_B$  deutlich unter dem erwarteten Wert (1.73  $\mu_B$ , „spin only“). Damit ist das Vorliegen von  $Cu^{III}$  ausgeschlossen. Die Gründe für das niedrige Moment sind wie bei  $Cs_2K[AgF_6]$  noch unbekannt.

Eingegangen am 8. Juni 1973 [Z 856]

[1] Teil der Dissertation W. Harnischmacher, Universität Gießen. Diese Arbeit wurde von der Bayer AG, Leverkusen, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[2] Vgl. z. B.: R. Hoppe, Angew. Chem. 73, 30 (1961).

[3] A. Simon, J. Appl. Crystallogr. 3, 11 (1970).

[4] R. Hoppe u. R. Homann, Naturwissenschaften 53, 501 (1966).

## Nachweis der Chiralität bei Enantiomeren, die sich rasch ineinander umwandeln<sup>[\*\*]</sup>

Von Albrecht Mannschreck, Violet Jonas und Bernd Kolb<sup>[\*]</sup>

Von Pirkle<sup>[1]</sup> wurde vor wenigen Jahren eine neuartige Methode zur Bestimmung von Enantiomeren-Verhältnissen angegeben. Sie beruht darauf, daß unterschiedliche NMR-Spektren für Enantiomere beobachtet werden können, wenn diese in Lösung eine ausreichend starke Wechselwirkung mit einer optisch-aktiven Hilfsverbindung zeigen<sup>[2]</sup>. Zur Erklärung des Effekts wird die Bildung zweier diastereomerer Assoziate angenommen, die sich mit den nicht assoziierten Komponenten im Gleichgewicht befinden.

Die meisten bisherigen Beobachtungen diastereomerer Assoziate beziehen sich auf Enantiomere, die sich thermisch nicht ineinander umwandeln können, nämlich auf chirale Moleküle mit vierbindigem C-, P- oder N-Atom. In einigen Fällen wurden Enantiomere untersucht, deren Umwandlungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur sehr gering ist, z. B. einige Sulfoxide<sup>[2–4]</sup> und Sulfinsäure-Derivate<sup>[2]</sup> sowie *trans*-Diaziridine<sup>[4a]</sup>; die Chiralität der letztgenannten Verbindungsklasse<sup>[5]</sup> konnten wir kürzlich mit dieser Methode beweisen<sup>[6]</sup>. Wir berichten nun über diastereomere Assoziate von Enantiomeren, die sich bei Raumtemperatur rasch ineinander umwandeln<sup>[6a]</sup>.

Für 1,2-Diazetidinone sind die Schwellen der  $N^1$ -Inversion bekannt<sup>[7]</sup>, z. B.  $\Delta G^\ddagger = 17.0 \pm 0.2\text{ kcal/mol}$  bei 48°C für (1)<sup>[8]</sup> (Abb. 1) in  $CDBr_3$ . Demnach zeigt (1) bei niedriger Temperatur getrennte Signale für die diastereotopen Methylgruppen  $Me^1$  und  $Me^2$ , sowie  $N^2$ -Methylenprotonen  $H_A$  und  $H_B$  ( $J = 15.5\text{ Hz}$ ). Die Enantiomere (*R*)-(1) und (*S*)-(1) lassen sich nun dadurch nachweisen, daß nach Zusatz von optisch-aktiver  $O^2,O^3$ -Dibenzoylweinsäure, z. B. (+)-(2), einige  $^1H$ -NMR-Absorptionen aufgespalten sind. Dies trifft für  $Me^1$  ( $\delta = 1.15$  und 1.23),  $Me^2$  (1.40 und 1.43) und  $H_B$  (3.60,  $J = 15.5\text{ Hz}$ , und 3.71,  $J = 15.5\text{ Hz}$ ) bei  $-55^\circ C$  zu (Abb. 1a). In Gegenwart der racemischen Hilfsverbindung ( $\pm$ )-(2) treten diese Aufspaltungen nicht auf (Abb. 1b), was aufgrund des raschen Austausches<sup>[2]</sup> der Komponenten eines diastereomeren Assoziats zu erwarten ist.

[\*] Prof. Dr. A. Mannschreck, Dr. V. Jonas und Dr. B. Kolb  
Fachbereich Chemie der Universität  
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

[\*\*] Anwendung der NMR-Spektroskopie chiraler Assoziate, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herr Prof. Dr. G. Smatzke, Bochum, gab uns einige nützliche Hinweise.

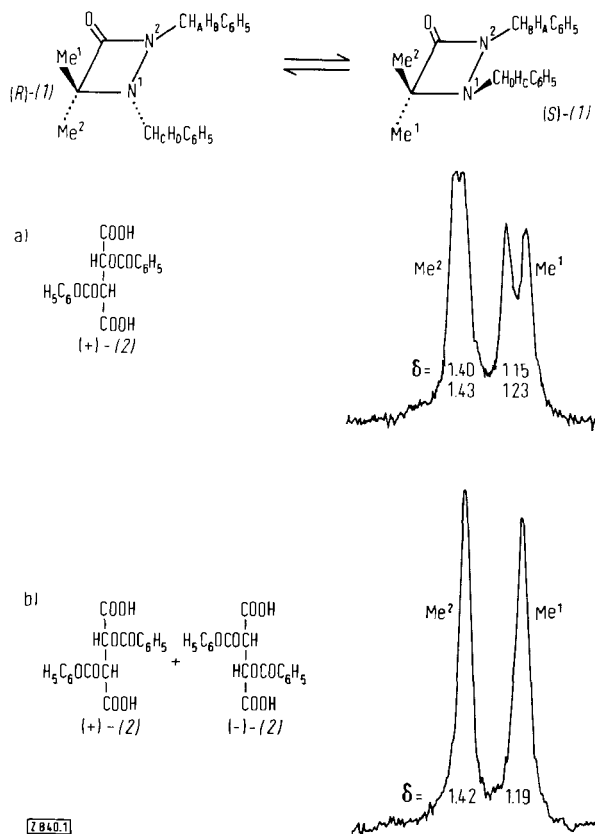


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Methylgruppen von  $(RS)$ -4,4-Dimethyl- $N^1,N^2$ -dibenzyl-1,2-diazetidion,  $(RS)$ -(1), in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-55^\circ\text{C}$  und 100 MHz in Gegenwart einer äquimolaren Menge a) von  $(2R,3R)$ - $O^2,O^3$ -Dibenzoylweinsäure,  $(+)$ -(2), oder b) der entsprechenden  $(2RS,3RS)$ -Säure,  $(\pm)$ -(2), als Hilfsverbindung.

Für geeignete 2,6-disubstituierte Anilin-Derivate sind Angaben über die Schwellen der  $N$ -Aryl-Rotation gemacht worden<sup>[9]</sup>, z. B.  $\Delta G_c^* = 16.5 \pm 0.3$  kcal/mol bei  $70^\circ\text{C}$  für (3) und  $>20$  kcal/mol bei  $>127^\circ\text{C}$  für (4) (Abb. 2) in  $\text{C}_4\text{Cl}_6$ . Die recht hohe Schwelle der Rotation um die partielle  $N$ - $N$ -Doppelbindung führt zu den  $(E)/(Z)$ -isomeren Nitrosaminen (3) und (4). Sie sind trennbar<sup>[10,12]</sup> und äquilibrieren in  $\text{CCl}_4$  bei  $29^\circ\text{C}$  mit meßbarer Geschwindigkeit unter Bildung eines Gleichgewichtsgemisches von 58% (3) und 42% (4)<sup>[9,11]</sup>, das für die folgenden Messungen verwendet wurde. Die behinderte  $N$ -Aryl-Rotation in (3)

und (4) bewirkt bei  $10^\circ\text{C}$  getrennte NMR-Signale für die diastereotopen Methylenprotonen  $H_A$  und  $H_B$  ( $J = 14.0$  Hz) bzw.  $H_C$  und  $H_D$  ( $J = 14.1$  Hz). Die Enantiomere  $(R)$ -(3),  $(S)$ -(3),  $(R)$ -(4) und  $(S)$ -(4) (Abb. 2) lassen sich nun dadurch nachweisen, daß nach Zusatz von optisch-aktivem 2,2,2-Trifluor-1-phenyläthanol, z. B.  $(+)$ -(5), die meisten Absorptionen aufgespalten sind (Abb. 2a). In Gegenwart der racemischen Hilfsverbindung  $(\pm)$ -(5) treten diese Aufsplittings erwartungsgemäß nicht auf (Abb. 2b). Die Chiralität nicht getrennter Enantiomere kann nicht mit chiroptischen Methoden nachgewiesen werden. Dies gelingt jedoch in günstigen Fällen indirekt durch die NMR-

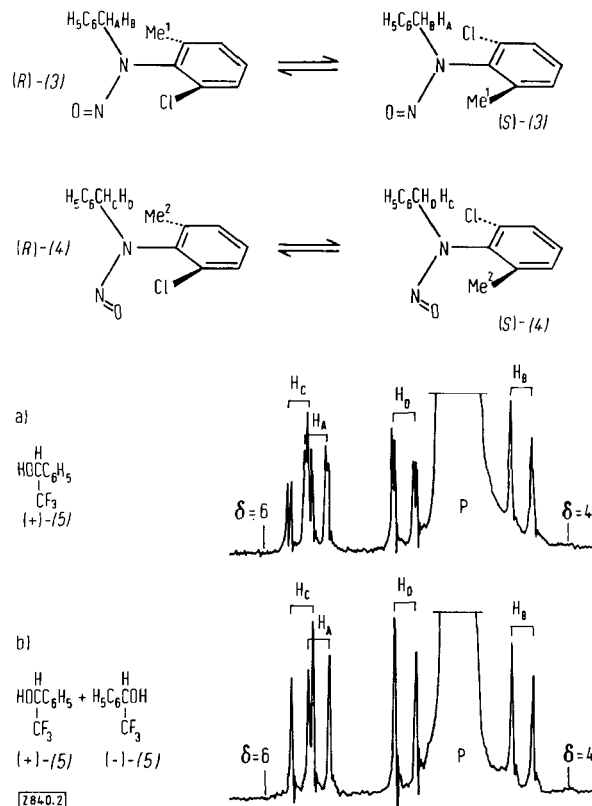


Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Methylengruppen von  $(E)$ -( $RS$ )-(2-Chlor-6-methylphenyl)benzylnitrosamin,  $(RS)$ -(3), und des  $(Z)$ -Isomeren,  $(RS)$ -(4), in  $\text{CCl}_4$  bei  $10^\circ\text{C}$  und 100 MHz in Gegenwart einer sechsfachmolaren Menge a) von  $(S)$ -2,2,2-Trifluor-1-phenyläthanol,  $(+)$ -(5), oder b) dem entsprechenden  $(RS)$ -Alkohol,  $(\pm)$ -(5), als Hilfsverbindung. P: OCH- und OH-Absorptionen von (5).  $\delta$ - und  $J$ -Werte s. Tabelle 1.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen  $\delta$  (in ppm gegen TMS mit positivem Vorzeichen zu niedrigerer Feldstärke) von Enantiomeren-Mischungen in Gegenwart racemischer Hilfsverbindungen sowie Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta$  (kursive Zahlen) für einander entsprechende Protonen, die in Gegenwart optisch-aktiver Hilfsverbindungen sichtbar werden [a].

Hilfs- verb. Solvens [b]	T [°C]	$H_A$	$H_B$	$H_C$	$H_D$	$Me^1$	$Me^2$
$(R)$ -(1) $\rightleftharpoons$ $(S)$ -(1) $\text{CDCl}_3$	-55	4.57 0.00 $J = 15.5$ Hz	3.66 0.110 $J = 15.5$ Hz	$\approx 3.91$ 0.0 $J = 14.5$ Hz	$\approx 3.87$ 0.0 $J = 14.5$ Hz	1.19 0.075	1.42 0.027
$(R)$ -(3) $\rightleftharpoons$ $(S)$ -(3) $\text{CCl}_4$	+10	5.64 0.014 $J = 14.0$ Hz	4.31 0.00 $J = 14.0$ Hz	—	—	1.57 0.022	—
$(R)$ -(4) $\rightleftharpoons$ $(S)$ -(4) $\text{CCl}_4$	+10	—	—	5.75 0.028 $J = 14.1$ Hz	5.08 0.015 $J = 14.1$ Hz	—	1.24 0.00

[a] Die Zuordnungen wurden in Abwesenheit der Hilfsverbindungen durch die Änderungen der  $\delta$ -Werte bei Zusatz von Benzol oder Tris[1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionato]europium(III) sowie durch Vergleichsspektren erhalten.

[b] Konzentrationen: 0.12 mol-% Diazetidion (1) und 0.12 mol-% Hilfsverbindung (2) bzw. 6.3 mol-% Nitrosamin, d. h. Summe (3) und (4), und 37.5 mol-% Hilfsverbindung (5).

spektroskopische Beobachtung diastereotoper Atome in einem Molekül, wie ursprünglich bei (1)<sup>[7]</sup>, (3)<sup>[9]</sup> und (4)<sup>[9]</sup>. Das in der vorliegenden Arbeit beschriebene Verfahren beweist die Chiralität dieser Verbindungen ohne Verwendung diastereotoper Atome in einem Molekül und sollte auch bei Enantiomeren zum Ziel führen, die keine dazu geeigneten Atome aufweisen. Voraussetzung ist jedoch eine ausreichend starke Wechselwirkung mit der optisch-aktiven Hilfsverbindung, z. B. über Wasserstoffbrücken-Bindungen<sup>[13]</sup>.

Die Verschiebungsdifferenzen  $\Delta\delta$  (Tabelle 1) für einander entsprechende Protonen, die in Gegenwart optisch-aktiver Hilfsverbindungen auftreten, nehmen bei Erhöhung der Temperatur ab<sup>[2]</sup>, weil dabei die Assoziationsgleichgewichte in Richtung auf die freien Komponenten verschoben werden. Die hier untersuchten Enantiomere wandeln sich rasch ineinander um, so daß außerdem die Möglichkeit einer kinetisch verursachten Koaleszenz der Signale einander entsprechender Protonen besteht. Der erfolgreiche Nachweis<sup>[14]</sup> derartiger Koaleszenzen erlaubt eine neuartige Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit von Enantiomeren.

Eingegangen am 19. April 1973 [Z 840]

[1] M. Kainosho, K. Ajisaka, W. H. Pirkle u. S. D. Beare, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5924 (1972), und ältere Arbeiten von W. H. Pirkle et al.

[2] Übersicht: A. Ejchart u. J. Jurczak, Wiad. Chem. 24, 857 (1970); Chem. Abstr. 74, 87004 d (1971).

[3] G. M. Whitesides u. D. W. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5914 (1971).

[4] R. R. Fraser, M. A. Petit u. J. K. Saunders, Chem. Commun. 1971, 1450.

[4a] Anmerkung bei der Korrektur (15. Juni 1973); Auch bei Allenen wurden diastereomere Assoziate nachgewiesen: F. Lefèvre, M.-L. Martin u. M.-L. Capman, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 275, 1387 (1972).

[5] A. Mannschreck u. W. Seitz, Angew. Chem. 81, 224 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 212 (1969).

[6] A. Mannschreck u. W. Seitz in: IUPAC: XXIIIrd Int. Congr. Pure Appl. Chem., Bd. 2, S. 309, Butterworths, London 1971; W. Seitz, Dissertation, Universität Heidelberg 1971, S. 110.

[6a] Zwischen den genannten Fällen langsamer und rascher gegenseitiger Umwandlung von Enantiomeren bei Raumtemperatur liegt die Umwandlungsgeschwindigkeit von (R)- und (S)-1,2,2-Trimethylaziridin, an dem bei 39°C diastereomere Assoziate nachgewiesen wurden: K. Mislow, Princeton, persönliche Mitteilung 1970.

[7] E. Fahr, W. Rohlfing, R. Thiedemann, A. Mannschreck, G. Rissmann u. W. Seitz, Tetrahedron Lett. 1970, 3605.

[8] Herr Prof. Dr. E. Fahr, Würzburg, stellte uns freundlicherweise eine Probe von (1) zur Verfügung. Zur Darstellung siehe: R. Thiedemann, Dissertation, Universität Würzburg 1968, S. 46.

[9] A. Mannschreck u. H. Münsch, Tetrahedron Lett. 1968, 3227.

[10] Die Mischung,  $F_p = 49-53^\circ\text{C}$ , von 47% (3) und 53% (4) wurde durch Nitrosierung des entsprechenden sekundären Amins erhalten. Die dünnstschichtchromatographische Trennung ergab flüssiges (4) sowie (3),  $F_p = 64-65^\circ\text{C}$  [11].

[11] A. Mannschreck u. H. Münsch, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl.: H. Münsch, Dissertation, Universität Heidelberg 1969.

[12] Vgl.: A. Mannschreck, H. Münsch u. A. Mattheus, Angew. Chem. 78, 751 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 728 (1966).

[13] Wir nehmen an, daß die hier beschriebenen diastereomeren Assoziate auf Wasserstoffbrücken-Bindungen beruhen. Nennenswerte Protonierung der Enantiomeren durch (2) oder (5) ist schon deshalb unwahrscheinlich, weil die in Gegenwart von Hilfsverbindungen gemessenen  $\delta$ -Werte (Tabelle 1) den in ihrer Abwesenheit erhaltenen weitgehend gleichen.

[14] A. Mannschreck, V. Jonas u. B. Kolb, unveröffentlichte Ergebnisse.

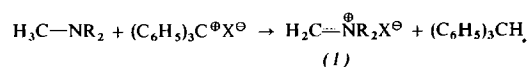
## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Untersuchungen an Methylenimmoniumsalzen

Von Heinrich Volz<sup>[\*]</sup>

Methylenimmoniumsalze sind sowohl in präparativer als auch in reaktionsmechanistischer Hinsicht von Interesse. Bei folgenden Reaktionen werden Methylenimmoniumsalze als reaktive Zwischenstufen diskutiert: Mannich-Reaktion, Leuckart-Wallach-Reaktion, Polonovski-Reaktion; Fragmentierung von  $\gamma$ -Halogenaminen.

Die von uns untersuchten Methylenimmoniumsalze (1) (Perchlorate, Tetrafluoroborate und Hexachloroantimonate) wurden durch Hydridabstraktion mit entsprechenden Triphenylcarbeniumsalzen aus tertiären Aminen, die mindestens eine Methylgruppe enthielten, hergestellt<sup>[1]</sup>. Die Hydridabstraktion erfolgt spezifisch aus der Methylgruppe (prim. H > sek. H > tert. H – kinetische Produktkontrolle).



(1), IR:  $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1668-1675\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{CH}_2} = 3140-3155\text{ cm}^{-1}$ ; NMR ( $\delta$ , TMS):  $\text{CH}_2 = 8.1-8.3\text{ ppm}$ ;  $\text{J}_{\text{CH}_2(\text{gem})} = 7.2-7.6\text{ Hz}$ ;  $\text{J}_{\text{CH}_2-\text{H}} = 186.2\text{ Hz}$ .

Die Hydridabstraktion aus der Methylgruppe des tertiären Amins kann als Funktionalisierung dieser Methylgruppe angesehen werden. Methylenimmoniumsalze lassen sich

präparativ zu Abbau- und Aufbau-Reaktionen verwenden: mit Wasser Abbau zum sekundären Amin (Entmethylierung), mit Acetat in Acetanhydrid zum acetylierten sekundären Amin, mit Grignard-Reagentien Überführung der Methylgruppe in einen größeren Liganden, mit C—H-aciden Verbindungen Reaktion zur Mannich-Base.

Untersuchungen im Zusammenhang mit der Polonovski-Reaktion führten zur Bestätigung des von Huisgen, Bayerlein und Heydkamp<sup>[2]</sup> diskutierten Mechanismus<sup>[3]</sup>.

Die Reduktion der Methylenimmoniumsalze mit Ameisensäure (Leuckart-Wallach-Reaktion) ergibt in über 90-proz. Ausbeute das tertiäre Amin. Kinetische Studien zeigen, daß die Reaktion in Ameisensäure (Reagens und Lösungsmittel) von pseudo-erster Ordnung ist. Der kinetische Isotopeneffekt dieser Reaktion ist für *N*-Mesityl-*N*-methylmethylenimmoniumperchlorat (1a)  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.12$ . Die Aktivierungsparameter sind  $\Delta H^\ddagger = 21.8\text{ kcal/mol}$  und  $\Delta S^\ddagger = -23\text{ cal/mol}^{-1}\text{ grad}^{-1}$ . Die Reaktion wird durch Basenzusatz beschleunigt. *N*-Mesityl-*N*-methylaminomethylacetat reagiert mit Ameisensäure unter gleichen Reaktionsbedingungen etwa  $5 \cdot 10^4$ -mal schneller als (1a) Substrat-Basenkatalyse).

[Organisch-Chemisches Kolloquium der Universität Mainz, am 19. April 1973] [VB 368]

[\*] Prof. Dr. H. Volz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] H. Volz u. H.-H. Kiltz, Liebigs Ann. Chem. 752, 86 (1971).

[2] R. Huisgen, F. Bayerlein u. W. Heydkamp, Chem. Ber. 92, 3223 (1959).

[3] H. Volz u. L. Rucht, Liebigs Ann. Chem. 763, 184 (1972).