

M = Mo, W; X = O, S; L = (C₆H₅)₃P

Im Vergleich zum gewogenen Mittel der Frequenzen der MS-Valenzschwingungen der freien Ionen (z. B. MoS₄²⁻: ν₁ = 458, ν₃ = 472 cm⁻¹ [2]; ν_{mittel} = 469 cm⁻¹) weisen die Spektren der entsprechenden Komplexe Banden auf, die zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind und die MS-Brückenschwingungen zugeordnet werden können. Eine Koordination aller Chalkogenatome ist auszuschließen, da Frequenzen der Valenzschwingungen von terminalen MO- oder MS-Gruppen im Spektrum beobachtet werden. Sie sind erwartungsgemäß gegenüber dem gewogenen Mittel der Valenzschwingungsfrequenzen der freien Ionen [2] zu höheren Wellenzahlen verschoben. Analoge Schlußfolgerungen wurden von uns schon für Verbindungen gezogen, in denen diese Anionen als Chelatliganden auftreten. Dies konnte später aufgrund von Meßdaten der metallisotopensubstituierten Verbindungen sowie durch vollständige Kristallstrukturbestimmung bestätigt werden [3].

Tabelle 1. Valenzschwingungen (Hauptabsorptionsbanden) [a] in den Schwingungsspektren der Komplexe (1) bis (5) (in cm⁻¹).

Komplex		ν(MO)	ν(MS) _t	ν(MS) _{br}	ν(AgS)
[(C ₆ H ₅) ₃ PAgS] ₂ MoS ₂ (1)	IR	—	515 [a]	453 (st) 438 (st)	257 (s)
[(C ₆ H ₅) ₃ PAgS] ₂ MoOS (2)	R	930 (s)	520 (s)	444 (m) 426 (st)	257 (m)
[(C ₆ H ₅) ₃ PAgS] ₂ MoO ₂ (3)	IR	921 (st) 884 (st)	—	445 (m) 429 (st)	257 (s)
[(C ₆ H ₅) ₃ PAgS] ₂ WS ₂ (4)	R	—	523 (s) 511 (st)	446 (st) 424 (m)	258 (m)
[(C ₆ H ₅) ₃ PAgS] ₂ WOS (5)	R	945 (m)	521 (s)	446 (st) 427 (m)	264 (m) 257 (m)

[a] Da im IR-Spektrum ν(MS)_t von einer starken Bande der (C₆H₅)₃P-Gruppe überlagert wird, sind für die Fälle, bei denen die Messung eines Raman-Spektrums möglich war, die Raman-Frequenzen angegeben.

Im Vergleich zu den Banden in den Elektronenabsorptionsspektren der freien Ionen [1], die Charge-Transfer-Übergängen entsprechen, wird bei den hier untersuchten Verbindungen eine Verbreiterung dieser Banden beobachtet.

Die Pulverdiffraktogramme zeigen, daß (1) und (4) sowie (2) und (5) isotop sind.

Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 0.16 g (NH₄)₂MoS₄ [4] [bzw. 0.3 g Cs₂MoOS₃ [5], 0.14 g (NH₄)₂MoO₂S₂ [4], 0.22 g (NH₄)₂WS₄ [6] oder 0.35 g Cs₂WOS₃ [5]] in ca. 100 ml H₂O wird mit einer Lösung von 0.73 g (C₆H₅)₃P und 0.21 g AgNO₃ in 25 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Aus der organischen Phase werden die Komplexe (1), (2), (3), (4) oder (5) durch Zugabe von 10 ml Aceton und 50 ml *n*-Pentan langsam ausgefällt. (Während so alle anderen Verbindungen in reiner Form erhältlich sind, müssen lösliche Verunreinigungen von (4) durch mehrmaliges Behandeln mit CH₂Cl₂ extrahiert werden.) Alle neuen Komplexe sind in organischen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, Aceton und Nitromethan sehr wenig löslich.

Eingegangen am 4. Juni,
in veränderter Form am 6. Juli 1976 [Z 546]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60537-80-6 / (2): 60563-07-7 / (3): 60537-81-7 /
(4): 60537-82-8 / (5): 60537-83-9 / (NH₄)₂MoS₄: 15060-55-6 /

Cs₂MoOS₃: 14348-14-2 / (NH₄)₂MoO₂S₂: 16150-60-0 /
(NH₄)₂WS₄: 13862-78-7 / Cs₂WOS₃: 14348-13-1.

- [1] A. Müller u. E. Diemann, Chem. Commun. 1971, 65; E. Diemann u. A. Müller, Coord. Chem. Rev. 10, 79 (1973).
- [2] K. H. Schmidt u. A. Müller, Coord. Chem. Rev. 14, 115 (1974).
- [3] N. Mohan, A. Müller u. K. Nakamoto in R. J. H. Clark u. R. E. Hester: Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol. 1. Heyden, London 1975, S. 173; I. Paulat-Bösch, B. Krebs, A. Müller, E. Königer-Ahlborn u. H. Dornfeld, Inorg. Chem., im Druck.
- [4] G. Krüss, Justus Liebigs Ann. Chem. 225, 1 (1884).
- [5] A. Müller, E. Diemann u. U. Heidborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 371, 136 (1969).
- [6] E. Corleis, Justus Liebigs Ann. Chem. 232, 244 (1886).

Elektronenstoßinduzierte Etherspaltung durch anchimere Beteiligung von Silyl- und Germylgruppen [1][**]

Von Helmut Schwarz und Manfred T. Reetz [**]

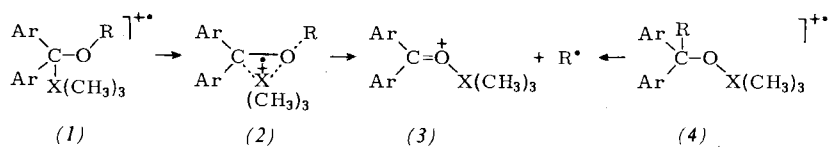
Elektronenstoßinduzierte Spaltungen von O—C-Bindungen unter Eliminierung von Radikalen und Ladungsfixierung an der Sauerstofffunktion sind energetisch kostspielig und liefern

daher nur in Ausnahmefällen intensive Fragment-Ionen [2]. Kürzlich fanden wir, daß sich (Silyl)methyl-alkyl-ether des Typs (1a) im Massenspektrometer unter Bruch der einen O—C-Bindung zu (3) umlagern [1]. Die Vertiefung unserer Untersuchungen zeigt nun, daß dieser neue Typ einer elektronenstoßinduzierten Etherspaltung immer dann abläuft, wenn der Übergangszustand (2) durch anchimere Beteiligung [3] der Gruppen X(CH₃)₃ (X = Si, Ge) stabilisiert wird.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, werden die für die Diskussion relevanten Fragment-Ionen in Abhängigkeit von der Struktur der Molekül-Ionen mit extrem unterschiedlichen Intensitäten erzeugt. Während die Eliminierung von X(CH₃)₃ als Radikal wie auch die Bildung von [X(CH₃)₃]⁺ und [R]⁺ mit den konventionellen Regeln der Massenspektrometrie erklärbar sind (Einfluß von Aktivierungsenergie und/oder Frequenzfaktor), muß für den Bruch der O—R-Bindung unter Erzeugung des Ions [M—R]⁺ ein komplexer Mechanismus angenommen werden.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Schwarz
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
Doz. Dr. M. T. Reetz
Fachbereich Chemie der Universität D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Technischen Universität Berlin (Forschungsprojektschwerpunkt „Massenspektrometrie FPS 5/1“) unterstützt.



Ar + Ar = 2,2'-Biphenylylen

Tabelle 1. Auszüge aus den Massenspektren der Molekül-Ionen (1a) bis (1g) sowie (4a) und (4b) [a].

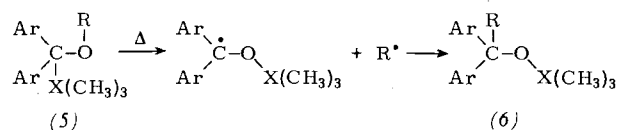
Verb.	X	R	Fragment-Ion		[M - X(CH ₃) ₃] ⁺		[M - R] ⁺		[X(CH ₃) ₃] ⁺		[R] ⁺	
			70 eV	13 eV	70 eV	13 eV	70 eV	13 eV	70 eV	13 eV	70 eV	13 eV
(1a)	Si	CH ₂ C ₆ H ₅	0.1	—	31.0	93.6	43.7	0.8	10.9	0.1	—	—
(1b)	Si	CH ₂ CH=CH ₂	—	—	16.9	93.5	58.9	5.0	6.3	—	—	—
(1c)	Si	CD ₂ CH=CH ₂	—	—	16.7	92.8	58.4	5.3	6.2	—	—	—
(1d)	Ge	CH ₂ C ₆ H ₅	0.1	—	20.5	93.9	48.1	4.9	21.0	1.4	—	—
(1e)	Ge	CH ₂ CH=CH ₂	0.1	—	15.4	83.1	46.9	6.5	7.6	0.1	—	—
(1f)	Ge	CD ₂ CH=CH ₂	0.1	—	15.6	83.3	46.4	6.7	7.5	—	—	—
(1g)	C	CH ₂ C ₆ H ₅	13.0	64.8	0.1	0.1	4.6	0.1	64.9	1.9	—	—
(4a)	Si	CH ₂ C ₆ H ₅	< 0.1	0.2	46.3	93.6	37.9	0.8	2.3	< 0.1	—	—
(4b)	Si	CH ₂ CH=CH ₂	—	—	28.5	94.4	42.7	2.1	0.6	—	—	—

[a] Die in Prozent angegebenen Intensitäten sind bezogen auf % Σ₄₀, wobei die Beiträge aller Isotope von Ge und Si berücksichtigt wurden. Alle Daten sind Mittelwerte aus wenigstens vier Messungen. Die Ionisierungsenergien entsprechen den Nominalwerten. Aufnahmebedingungen: Massenspektrometer CH7 (Varian MAT); Emissionsstrom 300 bzw. 100 µA; Temperatur der Ionenquelle 200°C; direkte Probenzufuhr (Verdampfungstemperatur 45–65°C).

Die Hypothese, daß dieser Prozeß eine einfache α-Spaltung sein könnte, widerspricht folgenden experimentellen Daten: In den 13-eV-Spektren, in denen allgemein Prozesse *geringster* Aktivierungsenergie dominieren, sind die [M - R]⁺-Ionen aus *allen* Verbindungen, ausgenommen (1g), die mit Abstand intensivsten Fragmente (Anteil am Totalionenstrom > 83 %), während z. B. die Bildung von [X(CH₃)₃]⁺ durch Dissoziation der relativ schwachen C—Si- bzw. C—Ge-Bindung stark unterdrückt wird. Da beim *tert*-Butylderivat (1g) die Genese von [M - R]⁺ trotz der Möglichkeit, ein energiearmes Benzylradikal zu eliminieren, unterbleibt, muß angenommen werden, daß die Energiebilanz der Etherspaltung bei den Silyl- und Germlylverbindungen (1a) bis (1f) durch eine *gleichzeitige* intramolekulare Bindungsbeziehung erheblich verbessert wird. Als Modell bietet sich die Nachbargruppenbeteiligung der Silyl- bzw. Germlylreste an, bei der eine durch d-Orbitale bedingte Koordinierung im Übergangszustand (2) die O—R-Bindung schwächt und somit die Umlagerung zum Oxoniumion (3) ermöglicht. Die Abwesenheit von [M - R]⁺-Ionen bei (1g) belegt die entscheidende Rolle der Silyl- und Germlylreste und zeigt darüber hinaus, daß die Erzeugung von Oxonium-Ionen durch eine unter Ringerweiterung verlaufende alternative Wanderung der C⁹—C¹⁰-σ-Bindung des Fluorenylgerüsts zum Sauerstoff mit der Silyl- bzw. Germlylwanderung nicht konkurrieren kann^[4]. Die Beobachtung, daß Wasserstoff-Scrambling-Prozesse – die sonst besonders ausgeprägt in den Niederenergiespektren von Arenen ablaufen^[5] – bei den hier untersuchten Verbindungen *nicht* stattfinden (die Molekül-Ionen der deuterierten Derivate (1c) und (1f) verlieren ausschließlich C₃H₃D₂⁺), weist ebenfalls auf einen kinetisch raschen, durch die Silyl- und Germlylgruppen favorisierten Prozeß hin. Daß die [M - R]⁺-Ionen tatsächlich eine Oxoniumstruktur (3) besitzen, beweisen die DADI-Spektren^[6]. Für (1a), (1b), (1c), (4a) und (4b) – die letzteren liefern durch α-Spaltung ein Ion (3), das als Referenz-Struktur benutzt wird – sind sie identisch mit den früher publizierten DADI-Spektren von silylierten Fluorenonium-Ionen (3)^[1,7].

Bemerkenswert ist der Vergleich der elektronenstoßinduzierten Umwandlung der Molekül-Ionen (1) mit der thermischen Reaktion des entsprechenden Neutralkmoleküls (5). Die Silylderivate (5), X=Si, erleiden im Bereich 160–195°C eine formale dyotrope Umlagerung^[8] zu (6), bei der die O—C-Bindungen unter anchimerer Unterstützung homolytisch gespal-

ten werden^[9]. Demgegenüber ist das *tert*-Butylderivat (5), X=C, R=CH₂C₆H₅, thermisch völlig stabil. Diese strikte Korrespondenz von thermischem und elektronenstoßinduziertem Verhalten^[1,4] existiert aus bislang ungeklärten Gründen bei den analogen Germlylverbindungen (5), X=Ge nicht. Letz-



tere zerfallen im Massenspektrometer genau wie die Silylderivate, während sie bei der Thermolyse um Größenordnungen langsamer reagieren^[10].

Eingegangen am 11. Juni 1976,
in gekürzter Fassung am 7. Juli 1976 [Z 550]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 60512-32-5 / (1b): 60512-33-6 / (1c): 60512-34-7 /
(1d): 60512-35-8 / (1e): 60512-36-9 / (1f): 60512-37-0 /
(1g): 60512-38-1 / (4a): 60512-39-2 / (4b): 60512-40-5.

- [1] Massenspektrometrische Untersuchungen zu dyotropen Umlagerungen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: H. Schwarz, M. Kliment, M. T. Reetz u. G. Holzmann, *Org. Mass Spectrom.* 11, 989 (1976).
- [2] Zur Klassifizierung dieser Reaktion siehe: H. Schwarz u. R. Wolfschütz, *Org. Mass Spectrom.* 11, 773 (1976).
- [3] Während anchimere Effekte, d.h. die durch Nachbargruppeneffekte ermöglichte Bildung von Dreiring-Übergangszuständen, an anderen Systemen massenspektrometrisch schon häufiger beobachtet wurden (siehe z.B. K. B. Tomer, J. Turks u. R. H. Shapiro, *Org. Mass Spectrom.* 6, 235 (1972)), sind entsprechende Nachbargruppenbeteiligungen bei Metallen der IV. Hauptgruppe bislang noch nicht beobachtet worden; vgl. M. R. Litzow u. T. R. Spalding: *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*. Elsevier, Amsterdam 1973. Zur Wandlungstendenz von Silylfunktionen siehe aber auch: H. Bosshardt u. M. Hesse, *Angew. Chem.* 86, 256 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 252 (1974).
- [4] Bei den Silylverbindungen sind sowohl die durch Elektronenstoß als auch die thermisch induzierten Umlagerungen nicht auf Fluorenylderivate beschränkt. Als „Neutralteile“ können auch andere Radikale als Benzyl und Allyl fungieren (vgl. [1] bzw. [9]).
- [5] J. T. Bursey, M. M. Bursey u. D. G. I. Kingston, *Chem. Rev.* 73, 191 (1973).
- [6] Zum Thema „Ionenstrukturen und Eigenschaften metastabiler Ionen“ (also auch DADI-Spektren) siehe: a) R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli u. G. R. Lester: *Metastable Ions*. Elsevier, Amsterdam 1973; b) U. P. Schlunegger, *Angew. Chem.* 87, 731 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 679 (1975); c) K. Levens u. H. Schwarz, *ibid.* 88, 589 (1976) bzw. 15, 509 (1976).

[7] Da es uns noch nicht gelungen ist, Germinderivate der Struktur (4), $X = \text{Ge}$, zu synthetisieren, können wir die Struktur der $[\text{M}-\text{R}]^+$ -Ionen aus (1d), (1e) und (1f) zur Zeit nicht direkt beweisen, sondern nur aus dem übereinstimmenden Reaktionsverhalten von Germyl- und Silyl-ether (siehe Tabelle 1) auf eine analoge Struktur schließen. Die Tatsache, daß die Ionenausbeutekurven für die $[\text{M}-\text{R}]^+$ -Ionen aus (1a) bis (1f) eine relativ geringe Steigung besitzen (was für Umlagerungen typisch ist, vgl. [6a, 6c]), schließt eine einfache α -Spaltung der O—C-Bindung aus, bei der das freigesetzte Oxonium-Ion durch Hyperkonjugation der C-Metall-Bindung stabilisiert wird.

[8] Zur Definition siehe: M. T. Reetz, Tetrahedron 29, 2189 (1973).

[9] M. T. Reetz u. M. Kliment, Tetrahedron Lett. 1975, 797.

[10] M. T. Reetz, unveröffentlichte Ergebnisse.

Chemische Wellen im System 2,4-Pentandion/Kaliumbromat

Von Wolfgang Jessen, Heinrich G. Busse und Bent H. Havsteen^[*]

Eine homogene Lösung, in der sich eine chemische Reaktion abspielt, bleibt gewöhnlich monodispers. Wir berichten hier über eine Ausnahme^[1].

Bei 10°C gibt man nacheinander in den Deckel einer Petrischale (90 mm Durchmesser): 7.5 ml 2.0 M H_2SO_4 , 3.75 ml 0.3 M KBrO_3 , 3.75 ml H_2O und 81.4 mg $\text{Tris}(2,4\text{-pentandionato})\text{mangan(III)}$. Nach dem Mischen wird der Boden der Petrischale in die Lösung gesetzt. Abstandhalter aus Glas sorgen dafür, daß sich zwischen den beiden Glasflächen eine Flüssigkeitsschicht von 2 mm Dicke befindet.

In der zunächst homogenen, bei Raumtemperatur gehaltenen Lösung erscheint nach etwa 10 min plötzlich ein winziger gelber Fleck („Schrittmacher“), der sich ständig kreisförmig erweitert, während der Rest der Lösung farblos bleibt. Nachdem ein Durchmesser von etwa 10 mm erreicht ist, entfärbt sich die Lösung vom Zentrum des Kreises her, während die Peripherie des Ringes fortfährt zu wachsen. Nach einer kurzen Ruhepause bildet sich im Zentrum des Ringes erneut ein gelber Fleck, aus dem abermals ein durch die Lösung wandernder Ring entsteht. Statt eines Systems konzentrischer Ringe kann sich auch eine Spirale bilden, oder die Ringbildung kann an mehreren Stellen der Lösung einsetzen, so daß ein Muster der in Abbildung 1 gezeigten Art entsteht. Die Abbildung gibt den Zustand einer Lösung 20 min nach dem Zumischen des 2,4-Pentandions (seines Mn^{III} -Komplexes) wieder. Etwa 40 min später waren die Muster verschwunden, und die Lösung war wieder monodispers. Während der ganzen

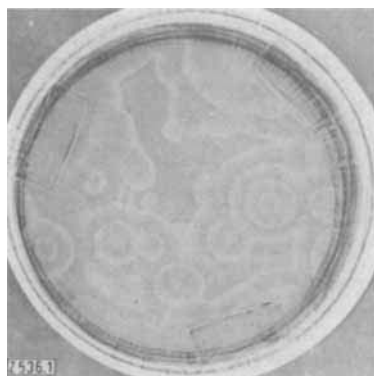


Abb. 1. Momentaufnahme eines oszillierenden chemischen Systems, das in Raum und Zeit veränderliche Muster bildet. Die Lösung (Einzelheiten siehe Text) befindet sich in einer Petrischale, die auf lichtempfindlichem Papier (Agfa Brovira BH 111) steht. Zwischen die Lichtquelle (normale 100 W-Glühlampe) und die Petrischale wurde ein Cobaltglas gebracht, um die Kontraste zu steigern.

[*] W. Jessen, H. G. Busse und Prof. B. H. Havsteen
Biochemisches Institut im Fachbereich Medizin der Universität
Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel

Zeit blieb die Lösung klar, nur gegen Ende der Reaktion trat eine leichte Trübung auf, aber es bildete sich kein Niederschlag.

Gegenüber ähnlichen bekannten Systemen^[1] bietet das hier beschriebene System den Vorteil, daß es weder einen Niederschlag bildet noch ein Gas entwickelt und sich infolgedessen auch im geschlossenen Gefäß handhaben läßt. Wir glauben, daß es sich als Modell für die experimentelle und theoretische Untersuchung chemischer Oszillationen in Raum und Zeit eignet. Gegenwärtig ist allerdings über den Reaktionsverlauf noch zu wenig bekannt, als daß sich die beobachteten Erscheinungen erklären ließen.

Eingegangen am 22. Januar,
in gekürzter Form am 10. August 1976 [Z 536]

CAS-Registry-Nummern:

KBrO_3 : 7758-01-2 / $\text{Tris}(2,4\text{-pentandionato})\text{mangan(III)}$: 14284-89-0.

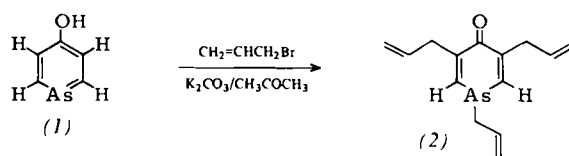
[1] Vgl. A. T. Winfree, Sci. Am., Juni 1974, S. 82.

Allylierung von 4-Hydroxyarsenin – Arsen-Kohlenstoff-Hetero-Cope-Umlagerung

Von Gottfried Märkl und Jang B. Rampal^[*]

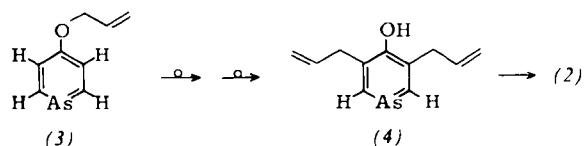
Professor Leopold Horner zum 65. Geburtstag gewidmet

Das kürzlich von uns beschriebene 4-Hydroxyarsenin (1) (Arsaphenol)^[1] ist das erste einfache heterocyclische Phenol, das nur in der Hydroxyform vorliegt. Bei seiner Umsetzung mit Allylbromid in siedendem Aceton (12 h in Gegenwart von K_2CO_3) entsprechend der allgemeinen Synthese von Allylphenylethern^[2] erhält man 1,3,5-Triallyl-1-arsacyclohexa-2,5-dien-4-on (2) als einziges Produkt.



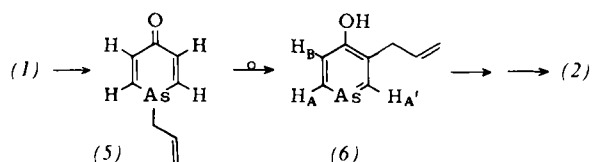
Für die Bildung von (2) gibt es drei Möglichkeiten:

(a) Bildung des Allylethers (3), anschließend Claisenscher *ortho*-Allyletherumlagerung und Wiederholung dieser Reaktionsfolge führt zum 3,5-Diallyl-4-hydroxyarsenin (4). Daran kann (2) nach erneuter Allyletherbildung durch *para*-Claisen-Umlagerung oder durch direkte Allylierung am Arsen entstehen.



(b) Direkte C-Allylierung in 2,5-Stellung und abschließende Allylierung am Arsen.

(c) Allylierung am Arsen zu (5), $[3s,3s]$ -sigmatrope Verschiebung des Allylrestes in die 3- oder 5-Stellung als Hetero-



[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dr. J. B. Rampal
Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg