

Torr oder beim Umkristallisieren aus Chloroform/Hexan wandeln sich die Komplexe (2) in (1) um, was die Koordination von L am Eisenatom *trans* zum Carbenliganden nahelegt^[5]. Diese Vorstellung wird durch das ¹H-NMR-Spektrum von (2b) in CDCl₃ gestützt, das das 1:1-Verhältnis von Porphyrin und Ethanol beweist. Bei 34°C treten die Signale von freiem Ethanol auf; bei -65°C sind das Methylen-Quartett und das Methyl-Triplett um $\Delta\delta \approx 1$ bzw. 0.6 nach hohem Feld verschoben^[6]. Weiterer Ethanolzusatz bewirkt eine Verschiebung nach tiefem Feld. Diese Daten zeigen einen schnellen Austausch zwischen koordiniertem und freiem Ethanol an; ausgehend von reinem (2b) liegt das Gleichgewicht bei 34°C fast vollständig auf der linken Seite, verschiebt sich aber beim Abkühlen zunehmend nach rechts.

Die Existenz des Gleichgewichts wird ferner durch die IR-Spektren von gelöstem (1) gestützt. In Benzol wird eine C—Cl-Schwingungsbande bei 872 und in Benzol/Ethanol (90:10) bei 863 cm⁻¹ [(1) → (2b)] beobachtet. Das sichtbare Spektrum von (1) mit isosbestischen Punkten bei $\lambda = 413, 496$ und 535 nm geht bei Ethanolzusatz graduell in das Spektrum von (2b) über ($\lambda = 419$ und 538 nm).

Die Affinität von Ethanol ($K_1 = 41 \text{ mol}^{-1}$ bei 25°C) und anderen Alkoholen oder Tetrahydrofuran zum Komplex (1) ist gering ($K_1 \approx 3\text{--}10 \text{ mol}^{-1}$ bei 25°C). Stickstoffhaltige Liganden haben viel höhere Affinitäten (Pyridin: $K_1 = 3500 \text{ l mol}^{-1}$ ^[1]; *N*-Methylimidazol: $K_1 = 75000 \text{ l mol}^{-1}$, jeweils bei 25°C)^[7].

Der Komplex (1) wird zwar von guten Nucleophilen zerlegt^[7] und von lufthaltigen Lösungsmitteln langsam oxidiert^[1], doch verträgt festes (1) einstündiges Erhitzen auf 200°C/10⁻² Torr und dissoziiert in 10⁻⁸ M luftfreien Lösungen nicht signifikant (Nachweis durch sichtbares Spektrum).

Ähnliche CCl₂-Komplexe^[8] wurden mit den Eisen(II)-Komplexen von *p*-Methyl- und *p*-Chlor-TPP, Octaethylporphyrin, Deuteroporphyrin-dimethylester^[9] und Protoporphyrin IX erhalten.

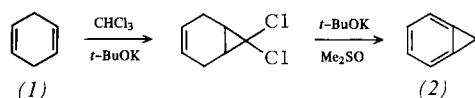
Eingegangen am 26. Juni 1978 [Z 67]

- [1] D. Mansuy, M. Lange, J. C. Chottard, P. Guerin, P. Morliere, D. Brault, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 648.
- [2] D. Mansuy, W. Nastainczyk, V. Ulrich, Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol. Exp. Pathol. 285, 315 (1974); C. R. Wolf, D. Mansuy, W. Nastainczyk, G. Deutschmann, V. Ulrich, Mol. Pharmacol. 13, 698 (1977).
- [3] L. J. Radonovich, A. Bloom, J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc. 94, 2073 (1972); W. R. Scheidt, P. L. Piccolo, *ibid.* 98, 1913 (1976).
- [4] Aufgrund der Fehlordnung sind die Fehler im Molekültreil Cl₂C—Fe—O(H₂O) groß.
- [5] Ähnlicher Einfluß eines *trans*-Liganden L auf die $\nu(\text{NO})$ -Frequenz siehe W. R. Scheidt, Acc. Chem. Res. 10, 339 (1977); Verschiebung der $\nu(\text{C—Cl})$ -Bande beim Übergang des Carbenkomplexes $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}_3\{\text{CCINMe}_2\}]_2$ in $[\text{RhCl}_3(\text{PEt}_3)_2\{\text{CCINMe}_2\}]$ siehe A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 929.
- [6] Hochfeldverschiebungen des Methylen-Quartetts bzw. Methyl-Tripletts um $\Delta\delta = 4.71$ bzw. 3.13 bei der Bindung von EtOH in Ru^{II}(TPP)(CO) (EtOH) siehe J. J. Bonnet, S. S. Eaton, G. R. Eaton, R. H. Holm, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 95, 2141 (1973).
- [7] Bei 27°C entstehen bei der Titration von 10⁻⁵ M (1) mit 10⁻⁵–10⁻³ M Pyridin oder *N*-Methylimidazol nur die Komplexe (2d) bzw. (2e), $\lambda = 423, 504, 544 \text{ nm}$ [1] bzw. 427, 547, 590 nm (sh); Isolierung bei -50°C; (2d), (2e), $\nu(\text{C—Cl}) = 854 \text{ cm}^{-1}$. Primäre Amine RNH₂ reagieren mit (1) zu den Isocyaniden RNC. Auch Phosphane und Thiolate zerstören die Fe—CCl₂-Bindung.
- [8] Charakterisiert durch $\lambda(\text{Benzol}) = 409$ ($\epsilon = 2 \cdot 10^5$), 525 ($1.5 \cdot 10^4$), 555 nm (sh); 409 ($2 \cdot 10^5$), 525 ($1.5 \cdot 10^4$), 555 nm (sh); 390 ($1.3 \cdot 10^5$), 524 ($8 \cdot 10^3$), 553 nm ($1.6 \cdot 10^4$); 390 ($1.22 \cdot 10^5$), 521 ($9 \cdot 10^3$), 549 nm ($1.8 \cdot 10^4$) [1]; $\lambda(\text{DMF}) = 414$ ($1.55 \cdot 10^5$), 537 ($1.55 \cdot 10^4$), 570 nm ($1.95 \cdot 10^4$).
- [9] D. Brault, M. Rougee, M. Momenteau, J. Chim. Phys. 11, 1621 (1971).

RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

Über Synthese und Chemie von Cyclopropabenzolen berichtet W. E. Billups zusammenfassend. Die Stammverbindung Cyclopropabenzol (2) ist auf mehreren Wegen zugänglich, u. a. aus 1,4-Cyclohexadien (1). Mono- und Bis(cyclopropa)naphthaline sind ebenfalls synthetisiert worden. (2) wirkt in Gegen-



wart von Ag⁺ als vorzügliches Benzylierungsreagens. Butadien wird von (2) thermisch unter Ringerweiterung u. a. zu 1-Vinylindan (3) und Ag⁺-katalysiert zu (3) und Pentadienylbenzol addiert. In welchem Ausmaß die Doppelbindungen in (2) lokalisiert sind, ist noch nicht endgültig entschieden. [Synthesis and Chemistry of Benzocyclopropenes. Acc. Chem. Res. 11, 245–251 (1978); 51 Zitate]

[Rd 36]

Die Vorträge, die auf dem Symposium „Chemistry and Flavour“ gehalten wurden, sind in einem Heft der Chemical Society Reviews zusammengestellt. H. Boelens et al. berichten über Molekülstruktur und organoleptische Qualität, W. Schlegel befaßt sich mit der Anwendung von Forschungsergebnissen zur Entwicklung kommerzieller Aromen, K. R. Butterworth prüft die Unbedenklichkeit natürlicher und künstlicher Aromen, W. H. Nightingale diskutiert den Einfluß der Rechtsprechung auf die Aromaforschung, J. S. Swan und S. M. Burtles verfolgen die Entstehung des Aromas in Spirituosen und R. Swindells schließlich befaßt sich mit dem Einfluß des Aromas auf die Einstellung des Verbrauchers. [Chem. Soc. Rev. 7, 167–218 (1978); insgesamt 87 Zitate]

[Rd 37]

Anwendungen der Pulsradiolyse in der chemischen Forschung fassen J. H. Baxendale und M. A. J. Rodgers zusammen. In einer wäßrigen Lösung laufen nach dem Absorptionsprozeß und vor der Beteiligung einer gelösten Verbindung folgende Vorgänge ab: Ionisierung durch Photonen oder Anregung oder Ionisierung durch schnelle Elektronen; Ionen/Molekül-Reaktionen mit dem Lösungsmittel; Thermalisierung der Elektronen; Solvation der Elektronen und Kationen; chemische Reaktionen (nach dem Einsetzen der Diffusion). In den chemisch wichtigen Endstadien finden folgende Reaktionen statt:

