



Die Dimeren (3) dissoziieren beim Erwärmen oder beim Stehenlassen in polaren Lösungsmitteln zu den Radikalkationen (2), die unter H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel (6) bilden^[4, 5]. Die Neigung zu dissoziieren ist bei den alkylsubstituierten Derivaten (3c) und (3d) wesentlich größer als bei (3b).

ESR-spektroskopisch können die offensichtlich wenig stabilen Radikalkationen (2) nicht nachgewiesen werden^[6]. Daß sie primär entstehen, geht z.B. aus der Bildung eines grünen Salzes hervor, das bei der Oxidation von (1), R-R = (CH₂)₄, R¹ = H, in Anwesenheit von Luftsauerstoff entsteht und dem wir aufgrund der Analyse, dem Molekulargewicht und der spektroskopischen Daten [UV-Absorption in CH₃OH: $\lambda_{\text{max}} = 627 \text{ nm}$, $\epsilon = 3300$; $\lambda_{\text{max}} = 431 \text{ nm}$, $\epsilon = 10680$; ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: H_α = Singulett bei $\tau = 4,69$; IR-Absorption: $\nu(\text{C=O}) = 1700 \text{ cm}^{-1}$] die Struktur (5) zuordnen. Ein chemischer Strukturbeweis für (5) steht noch aus.

Eingegangen am 5. Februar 1969 [Z 947]

[*] Doz. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. W. D. Stohrer und Dipl.-Chem. A. Steinbach
Institut für Organische Chemie der Universität
7000 Stuttgart, Azenbergstraße 14/16

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[2] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy u. R. N. Adams, J. Amer. chem. Soc. 88, 3498 (1966); R. F. Nelson u. R. N. Adams, ibid. 90, 3925 (1968); J. R. Lindsay Smith, R. O. C. Norman u. W. M. Walker, J. chem. Soc. (London) B 1968, 269; V. Šírba, Z. Ságner u. M. Matka, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 2477 (1965).

[3] F. Effenberger u. R. Niess, Chem. Ber. 101, 3787 (1968).

[4] F. Effenberger u. R. Niess, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1067 (1967).

[5] R. Niess, K. Nagel u. F. Effenberger, Tetrahedron Letters 1968, 4265.

[6] Für die ESR-Untersuchungen danken wir Dr. K. Scheffler und Dr. H. Stegmann, Tübingen.

-R-R-	R ¹	X	(3)		(5)	
			Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	-(CH ₂) ₄ -	H	CBr ₃	177-178	33	-
(b)	-(CH ₂) ₄ -	H	ClO ₄	254-256	91	200 bis 93
(c)	-(CH ₂) ₄ -	CH ₃	ClO ₄	158-159	82	-
(d)	-(CH ₂) ₄ -	C ₂ H ₅	ClO ₄	123-127	96	-
(e)	-(CH ₂) ₅ -	H	ClO ₄	215-216	56	-
(f)	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	J ₃	140-145	2,5	-

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Koordinationschemie

Der erste Teil der XI. Internationalen Konferenz über Koordinationschemie (XI. I.C.C.C.), die von der IUPAC veranstaltet wurde, fand vom 8.-12. September 1968 in Haifa (Israel) statt. Um einen größeren Teilnehmerkreis mit speziellen Forschungsrichtungen vertraut zu machen, wurden erstmals einige Themen in Form eines „Plenarsymposiums“ behandelt. Einem einführenden Hauptvortrag folgten zunächst vier Referate über charakteristische Teilespekte des Themas, so daß eine Grundlage für eine allgemeine Diskussion vor dem „Plenum“ der 450 Wissenschaftler (aus 30 Ländern) geschaffen war.

1. Koordinationsverbindungen in der homogenen Katalyse

Komplexverbindungen der Übergangsmetalle treten in zahlreichen, auch technisch wichtigen Prozessen (z.B. Hydrierungen, Oxidationen, Polymerisationen, Carbonylierungen) als katalytisch aktive Zwischenverbindungen auf. In seiner allgemeinen Einführung wies J. Halpern (Chicago, USA) auf einige Faktoren hin, die die Vielseitigkeit derartiger Katalysatorsysteme bedingen. So vermag das Zentralmetall reaktive Zwischenstufen innerhalb der Komplexsphäre zu stabilisieren. Umgekehrt lassen sich stabile Moleküle durch die

koordinative Bindung an das Metall in einen „angeregten“ Zustand überführen; eine derartige Aktivierung wird etwa bei σ -gebundenen Hydrid- oder Alkylliganden sowie bei π -gebundenen Olefinen, Allylsystemen oder Aromaten angenommen. Innerhalb der Koordinationsschale des Metalls können verschiedenartige Liganden für eine Umsetzung oder Umlagerung spezifisch vororientiert werden. Die Metalle der 8. Nebengruppe haben zudem die Fähigkeit, abwechselnd mehrere Oxidationsstufen anzunehmen und die Zahl ihrer koordinativ gebundenen Liganden zu variieren.

L. Vaska (Potsdam, N.Y., USA) berichtete über die reversible Aktivierung kovalenter Moleküle (H₂, O₂, SO₂, CO, C₂H₄) durch Anlagerung an *trans*-[P(C₆H₅)₂]₂Ir(CO)Cl. Die kinetischen und thermodynamischen Daten dieser reversiblen Addition in homogener Phase unterscheiden sich charakteristisch von denen der Adsorption eines Gases an festen Metalloberflächen. – Nach P. Heimbach (Mülheim/Ruhr) fungiert das Zentralmetall auch als „Matrix“ bei organischen Synthesen. Durch Kopplung zweier Butadienmoleküle in der Koordinationssphäre von Nickel(0) entsteht eine an Nickel gebundene C₈-Kette, die sich je nach den Reaktionsbedingungen und der Konzentration zusätzlicher Donorliganden (Amine, tert. Phosphine oder Phosphite) in *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien oder 1,3,7-Octatrien überführen läßt oder unter Addition weiterer ungesättigter Kohlenwasserstoffe in 10- oder 12-gliedrige Ringsysteme übergeht.