

hin angestellte Versuche ergaben aber, daß Magnesium mit Wasserstoff bei 500° selbst bei Drucken von 160 Atm. nicht in Reaktion tritt. Dagegen erfolgt unter den genannten Bedingungen eine Wasserstoffaufnahme, sobald Magnesiumjodid als Wasserstoffüberträger hinzugefügt wird. So setzten sich z. B. Magnesium und Wasserstoff in Gegenwart von MgJ_2 bei 570° und 200 Atm. Druck zu rund 60% unter Bildung von MgH_2 um. Damit ist die Möglichkeit einer Synthese von Magnesiumhydrid aus den Elementen erwiesen². Weitere Versuche mit dem Ziele einer Ausbeuteverbesserung sind im Gange.

² Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

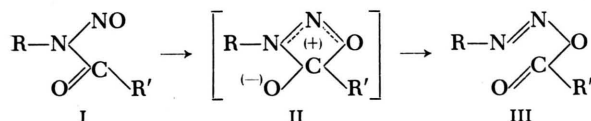
Ein neuer Aspekt der Chemie mittlerer Ringe

Von Rolf Huisgen und Josef Reinertshofer

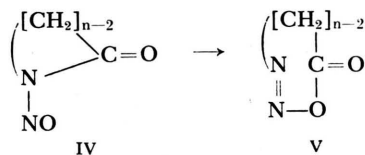
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 6b, 395 [1951]; eingeg. am 4. Okt. 1951)

Eine interessante Eigenschaft der Nitroso-acyl-amine (I) ist ihre Fähigkeit zum Übergang in *trans*-Diazoester (III)¹; die spontane Umlagerung findet für R = Aryl bei Raumtemperatur statt, erfordert für R = Alkyl Temperaturen von 100° und mehr. Eine Ausnahme von dieser Reaktions-



träglichkeit der Alkylderivate machen die Nitroso-lactame (IV), die zum Teil schon bei 20° recht schnell in die cycl. Diazoester (V) übergehen. Die unimol. Konstanten der Umlagerungsgeschwindigkeit passieren in der homologen Reihe IV, wie Tab. 1 zeigt, ein Maximum; das weist auf zwei Faktoren hin, die die Bereitschaft zur Umlagerung gegenseitig beeinflussen.



Zum Verständnis dieser beiden Faktoren muß erwähnt werden, daß die Nitroso-acyl-amin-Gruppierung durch die Beanspruchung des freien Elektronenpaars am zentralen Stickstoff seitens der Gruppen —NO und —CO—R' eben gebaut ist; infolge partiellen Doppelbindungscharakters ist die CN-Bindung in der Drehbarkeit eingeschränkt. Auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Umlagerung wirken sich aus:

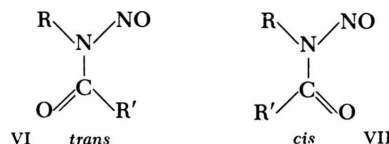
1. das Energieniveau des Übergangszustandes beim „Abrollprozeß“ der Acylwanderung¹. Die zur Bildung der Aktivierungskonfiguration II erforderliche Torsion — das Bindungssystem des Carbonylkohlenstoffs muß tetraedrisch werden — ist bei kleinen Lactamringen unmöglich, wird mit zunehmender Ringgröße leichter;

¹ R. Huisgen u. L. Krause, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

IV, n =	$k_I \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$
5	0,00
6	0,07
7	154
8	2420
9	5750
10	44,3
11	15,7

Tab. 1.

2. das Energieniveau der ebenen Vorzugskonfiguration. Dipolmomentmessungen haben gezeigt, daß von den möglichen Plankonfigurationen im offenkettigen System die *trans*-Form bevorzugt wird. In kleinen



Lactamringen wird die aus elektrostatischen Gründen ungünstigere *cis*-Lage (VII) erzwungen. Diese Erhöhung des Energieniveaus des Grundzustandes wirkt sich in einer Verminderung der Aktivierungsenergie, also einer Erleichterung der Umlagerung aus. In dem Maß, in dem mit größer werdendem Ring der Übergang in die *trans*-Gruppierung VI möglich wird, sinkt das Energieniveau der Nitrosoverbindung, also ihre Bereitschaft zu Acylwanderung. IV, n = 10 ist der kleinste Ring, in dem die *trans*-Lage VI im Kalottenmodell spannungsfrei ist.

Auch die Gruppierungen des Carbonesters, α -Diketons usw. enthalten aus elektrostatischen oder Resonanzgründen drehungeingeschränkte Bindungen mit Bevorzugung einer VI analogen *trans*-Konfiguration. Beim Einbau solcher Gruppen in Ringe tritt im Gebiet mittlerer Ringgrößen (7–12) eine charakteristische Eigenschaftsänderung auf, die wir mit dem gleichen Phänomen, der Ermöglichung der energiearmen *trans*-Lage, deuten möchten.

Bei diesem Phänomen handelt es sich um einen Sonderfall des von Prelog² mit so großem Erfolg bearbeiteten konstellativen Effekts bei mittleren Ringen. Die ausführliche Publikation erfolgt demnächst an anderer Stelle.

² V. Prelog, J. chem. Soc. [London] 1950, 420.

Zur Chemie und Toxikologie von Polyhalo-cyclopentadienen und verwandten Verbindungen III¹. Addukte aus Hexachlor-cyclopentadien und Cyclopentadien.

Von Randolph Riemschneider²

(Z. Naturforschg. 6b, 395–397 [1951]; eingeg. am 9. April 1951)

Aus Hexachlor-cyclopentadien (I) und Cyclopentadien (II) läßt sich ein Addukt der Summenformel $C_{10}H_6Cl_6$ (III) gewinnen, für das die Konstitutionsformeln IV und VI zu diskutieren sind, wenn wir annehmen, daß I und II miteinander im Sinne einer Diensynthese reagiert haben³. III vermag ein weiteres Mol I zu addieren. Das dabei ge-