

Die von den obengenannten Autoren beschriebenen Eigenchaften des MnF_4 können wir bestätigen [3].

Cand. chem. K. H. Hellberg danken wir für seine Mitarbeit.

Eingegangen am 26. August 1963 [Z 571]

[1] R. Hoppe, W. Dähne u. W. Klemm, Naturwissenschaften 48, 429 (1961); Liebigs Ann. Chem. 658, 1 (1962).

[2] Durch Vorversuche ermittelt.

[3] Die Bildung violettröter Nebel ($HMnO_4$) bei der Reaktion mit Wasser haben wir nicht beobachtet.

Reduktive Zerlegung der π -Allyl-palladiumchlorid-Komplexe [1]

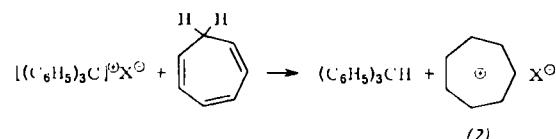
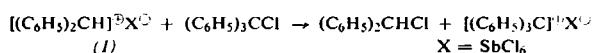
Von Dipl.-Chem. H. Christ und Prof. Dr. R. Hüttel

Institut für Organische Chemie der Universität München

Wir fanden, daß sich die gelben Bis- π -allyl-palladiumchlorid-Komplexverbindungen $(C_nH_{2n-1}PdCl_2)$ [2] sehr bequem mit methanolischer Kalilauge zerlegen lassen. Man löst die Substanzen in Methanol und fügt 1 N methanolische Lauge zu. Die bereits bei Raumtemperatur einsetzende Reaktion wird durch 5 min langes Erwärmen vollendet und führt zu Palladiummetall und Olefin, das sich durch Verdünnen mit Wasser leicht abscheidet. Das Methanolat-Ion wirkt als Reduktionsmittel. Die Umsetzung ist für die Strukturaufklärung

das gelbe Diphenylmethyl-hexachloroantimonat (1) isoliert. (1) ist sehr hygroskopisch, hält sich jedoch bei Ausschluß von Feuchtigkeit bei Raumtemperatur kurze Zeit.

Mit Tropiliden bildet (1) Diphenylmethan und Tropylium-hexachloroantimonat (2). Triphenylchlormethan überträgt auf (1) ein Chlorid-Ion unter Bildung von Diphenylchlor-methan und Triphenylmethyl-hexachloroantimonat. Letzteres konnte anschließend mit Tropiliden zu Triphenylmethan und (2) umgesetzt werden [2].



Umsatz des Diphenylmethylcarbonium-Ions mit Diphenyl-diazomethan liefert als Hauptprodukt Tetraphenyläthylen.

Eingegangen am 5. August 1963 [Z 556]

[1] K. Hafner u. H. Pelster, Angew. Chem. 73, 342 (1961), erhielten aus Benzhydrol und ätherischem HBF_4 ein orangefarbenes Öl.

[2] H. J. Dauben jr., L. R. Honnen u. K. U. Harmon, J. org. Chemistry 25, 1442 (1960).

Tabelle 1. Ausgangsolenine, π -Allylkomplexe und Spaltolefine.

Nr.	Ausgangsolenin	π -Allylkomplex		Ausbeuten an Spaltolefinen
		Struktur des organ. Anteils	F_p [°C]	
1a	2-Methylpent-1-en (1)	1-Äthyl-2-methyl- π -allyl	104	19 % (1) und 55 % (2)
1b	2-Methylpent-2-en (2)	1-Äthyl-2-methyl- π -allyl	104	19 % (1) und 55 % (2)
2	3-Äthylpent-2-en (3)	1,3-Dimethyl-2-äthyl- π -allyl	130	75 % (3)
3a	2,3-Dimethylbut-1-en (4)	1,1,2-Trimethyl- π -allyl	125	23 % (4) und 55 % (5)
3b	2,3-Dimethylbut-2-en (5)	1,1,2-Trimethyl- π -allyl	125	23 % (4) und 55 % (5)
4	2,4-Dimethylpent-2-en (6)	1-Isopropyl-2-methyl- π -allyl	162	82 % 2,4-Dimethylpent-1-en und/oder (6) [a]
5	2,4,4-Trimethylpent-2-en (7)	1-tert. Butyl-2-methyl- π -allyl	132	88 % 2,4,4-Trimethylpent-1-en und/oder (7) [a]
6	1-Methylcyclohepta-1-en (8)	1,2-Pentamethylen- π -allyl	180	76 % (8)

[a] Nicht getrennt.

rung von π -Allylkomplexen des Palladiums von Bedeutung. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

In den Versuchen 1 und 3 konnte das entstandene Olefingemisch gaschromatographisch in je zwei Isomere getrennt und damit bewiesen werden, daß die Doppelbindung sich – unter Bevorzugung des stabileren 2-Isomeren – nach beiden endständigen Allylkohlenstoffatomen ausbilden kann; das ist zugleich ein Beweis für die Struktur der π -Allylkomplexe. Durch einen Kontrollversuch wurde ausgeschlossen, daß sich die isomeren Olefine nach ihrer Bildung unter den Reaktionsbedingungen umwandeln.

Eingegangen am 27. August 1963 [Z 574]

[1] Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe, V. Mitt.; IV. Mitt.: R. Hüttel u. H. Christ, Chem. Ber. 96 (1963), im Druck.

[2] R. Hüttel, J. Kratzer u. M. Bechter, Chem. Ber. 94, 766 (1961).

Das Diphenylmethylcarbonium-Ion

Von Dr. H. Volz

Institut für Organische Chemie der TH Karlsruhe

Während mehrere feste Salze des Triphenylmethylcarbonium-Ions bekannt sind, war es bisher nicht gelungen, ein festes Salz des Diphenylmethylcarbonium-Ions darzustellen [1]. Durch Umsetzung von Diphenylchlormethan mit $SbCl_5$ in CCl_4 unter Stickstoff und Ausschluß von Feuchtigkeit wurde

Photochemische 1,2-Wasserstoff-Verschiebung im Cyclohepta-1,3,5-trien

Von Dr. W. R. Roth

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Während die thermische Anregung des Cyclohepta-1,3,5-triens primär zu einer 1,5-Wasserstoff-Verschiebung führt [1], wurden als Produkte der photochemischen Anregung Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien [2] und Toluol [3] beschrieben. Durch Bestrahlen von 7-Deutero-cyclohepta-1,3,5-trien (95 % C_7D_7) in Methanol (Hg-Hochdruckbrenner, Pyrex-Apparatur) konnten wir zeigen, daß der Valenzisomerisierung eine 1,2-Wasserstoff-Verschiebung vorausgeht.

Im NMR-Spektrum des 7-Deutero-cyclohepta-1,3,5-triens beobachtet man bei der Bestrahlung nach 30 min als erste Veränderung, daß sich dem 1:2:1-Triplett des aliphatischen Wasserstoffs (durch D_7 -H-7-Kopplung jeweils zu 1:1:1-Triplets aufgespalten) ein Dublett überlagert, dessen Linien Feinstruktur besitzen. Die Intensität dieses neuen Signals erreicht nach ca. 4 Std. Belichtungszeit ein Maximum und fällt dann auf einen konstanten Wert, der der statistischen Verteilung des Deuteriums entspricht, ab.

Das primäre Auftreten eines Dubletts ist charakteristisch für die nur durch einen α -Wasserstoff flankierte Methylengruppe und zeigt eine 1,2-Wasserstoff-Verschiebung an,

dessen intramolekularer Charakter durch massenspektroskopische Analyse der Photoreaktions-Produkte sichergestellt wurde.

Die Photolyse von 7-Methyl- und 7-Äthyl-cyclohepta-1,3,5-trien (1% in Methanol, Pyrex-Apparatur, Hg-Hochdruckbrenner) führt analog primär zu 1-Methyl- und 1-Äthyl-cyclohepta-1,3,5-trien, deren Strukturen durch Hydrierung zu Methyl- bzw. Äthyl-cycloheptan und durch die NMR-Spektren mit einem Dublett der zwei H₇-Wasserstoffe bei 7,65 bzw. 7,75 τ sichergestellt wurden. 7-Vinyl-cyclohepta-1,3,5-trien ergibt auch bei kurzen Photolysezeiten nur Spuren von 1-Vinyl-cycloheptatrien, da dieses infolge seiner langwelligeren UV-Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ m}\mu$; $\epsilon = 7000$) ex-

trem schnell durch 1,2-Wasserstoff-Verschiebung in das 2- und das 7-Vinyl-Isomere übergeht.

Auch bei der Gasphasenphotolyse von 7-Methoxy-cyclohepta-1,3,5-trien wurde kürzlich eine Wasserstoff-Wanderung beobachtet [4].

Eingegangen am 28. August 1963 [Z 578]

[1] C. Grundmann u. G. Ottmann, Liebigs Ann. Chem. 582, 163 (1953); G. Büchi u. E. M. Burges, J. Amer. chem. Soc. 84, 3104 (1962); A. P. Ter Borg, H. Kloosterziel u. N. Van Meurs, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 359.

[2] W. G. Dauben u. R. L. Cargill, Tetrahedron 12, 186 (1961).

[3] R. Srinivasan, J. Amer. chem. Soc. 84, 3432 (1962).

[4] O. L. Chapman u. G. W. Borden, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 221.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie e. V.

23. bis 26. Mai 1963 in Mainz

Die 62. Hauptversammlung fand vom 23. bis 26. Mai 1963 in Mainz statt.

Aus den Vorträgen:

Elementarvorgänge von Reaktionen in homogener Lösung

Im Mittelpunkt der Untersuchungen zur homogenen Kinetik steht heute die Messung der Geschwindigkeit von Reaktionen, deren Geschwindigkeitskonstante größer ist als 10^5 . Um diese Geschwindigkeiten messen zu können, müssen in der Regel Relaxationsmethoden angewendet werden. K. Bergmann, M. Eigen und L. De Maeyer (Göttingen) gelang es erstmals, eine dielektrische Absorption als Folge von chemischer Relaxation zu messen und diesen Effekt zur Ermittlung der Einstellungsgeschwindigkeit eines Gleichgewichts zu verwenden. Untersucht wurde *ε*-Caprolactam, welches in unpolaren Lösungsmitteln durch Wasserstoffbrücken stabilisierte Dimere bildet. Im elektrischen Feld ist die Dimerisierung mit einer Änderung der elektrischen Polarisation der Lösung verknüpft, da im Dimeren die Dipolmomente der Monomeren weitgehend kompensiert werden. Das Dimerisationsgleichgewicht ist daher von der elektrischen Feldstärke abhängig. Das Verfahren zur Messung dieses Feldefektes besteht darin, einem sehr starken Gleichfeld ein hochfrequentes Wechselfeld kleiner Amplitude zu überlagern. Bei chemischer Relaxation ergeben sich dann dielektrische Verluste, aus denen Frequenz- und Konzentrationsabhängigkeit sich die Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{21} für Hin- und Rückreaktion ermitteln lassen. Am System *ε*-Caprolactam/Tetrachlorkohlenstoff wurden im Konzentrationsbereich 0,003 bis 0,3 Mol/l die folgenden Geschwindigkeitskonstanten ermittelt:

$$k_{12} = 5,6 \cdot 10^9 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}; k_{21} = 4,7 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$$

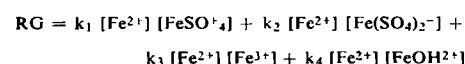
Die Größe der Konstanten zeigt, daß der Dimerisierungsprozeß diffusionsbestimmt ist.

Über Elementarvorgänge in der Hydrathülle von Ionen berichteten H. G. Hertz und M. Zeitler (Münster). Mit Hilfe der Relaxationszeit von Protonenresonanzen an diamagnetischen Elektrolytlösungen konnten Umorientierungszeiten der Wassermoleküle in der Hydrathülle erhalten werden. Diese Zeiten liegen in der Größenordnung von 10^{-11} sec. Aus der Umorientierungszeit ergibt sich die „reaktions-kinetische“ mitt-

lere Verweilzeit eines Wassermoleküls am Ion. Aus der Temperaturabhängigkeit der Protonenrelaxationszeiten in wässrigen Lösungen von Alkali- und Erdalkalihalogeniden konnten Aktivierungsenergien der Umorientierungsvorgänge am Ion bestimmt werden. Je nach Art des Ions sind sie um ein bis zwei kcal größer oder kleiner als die Aktivierungsenergie der Umorientierung im reinen Wasser. Mit schwerem Wasser wurden analoge Ergebnisse erhalten.

Über eine elektrochemische Methode zur Messung schneller Reaktionen berichteten G. C. Barker (Harwell, England) und H. W. Nürnberg (Jülich). Die „High-Level-Faradaic-Rectification“-Methode verwendet große und schnelle periodische Änderungen des Potentials einer Quecksilber-Tropfelektrode, um die Geschwindigkeit homogener chemischer Reaktionen zu messen, die der Elektrodenreaktion vor- oder nachgelagert sind. Bestimmt wurden die Geschwindigkeiten der Einstellung von Säure-Base-Gleichgewichten mehrerer aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren. Durch Reduktion der durch Dissoziation gelieferten Wasserstoffionen an der kurzzeitig polarisierten Tropfelektrode wird das Gleichgewicht verschoben. Da nur der resultierende Gleichgewichtsstrom, der durch die Nichtlinearität des Elektrodenprozesses verursacht wird, registriert wird, kann die Elektrodenreaktion gleichzeitig zur Störung des Dissoziationsgleichgewichts und als Indikator für den Verlauf der Reaktion verwendet werden.

Arbeiten über Homogenkinetik im engeren Sinn wurden von H. Schmid und G. Morawetz (Wien) vorgetragen. Sie berichteten über die Diazotierung der Nitroaniline in Methanol. Das eigentliche nitrosierende Agens ist in Methanol das $\text{CH}_3\text{ONO}^{\oplus}$ -Kation. Der Bildung dieses Kations, dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, sind einige Gleichgewichte vor- und nachgelagert. K. Bächmann und K. H. Lieser (Darmstadt) fanden, daß sich die Geschwindigkeit der Redoxreaktion $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ bei Zugabe von Sulfat-Ionen erhöht. Die Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich aus der Geschwindigkeit der folgenden Teilreaktionen zusammen:



Die Messungen bei 25 °C und der Ionenstärke 1 ergaben:

$$k_1 = 295; k_2 = 17500; k_3 = 4,0; k_4 = 3200 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

Im Gegensatz hierzu ergibt Sulfatzusatz im System $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$ nur eine relativ geringe Erhöhung der Geschwindigkeit der Elektronenübergänge.