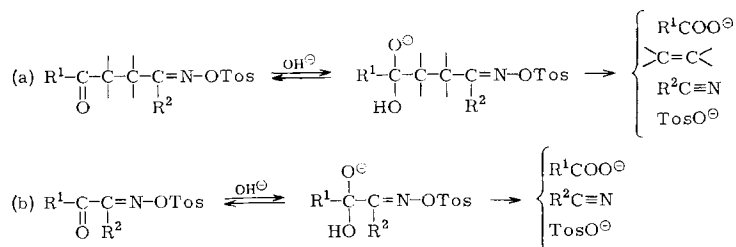


Die 5- und 7-Zentren-Fragmentierung von γ -Oximino-ketonen

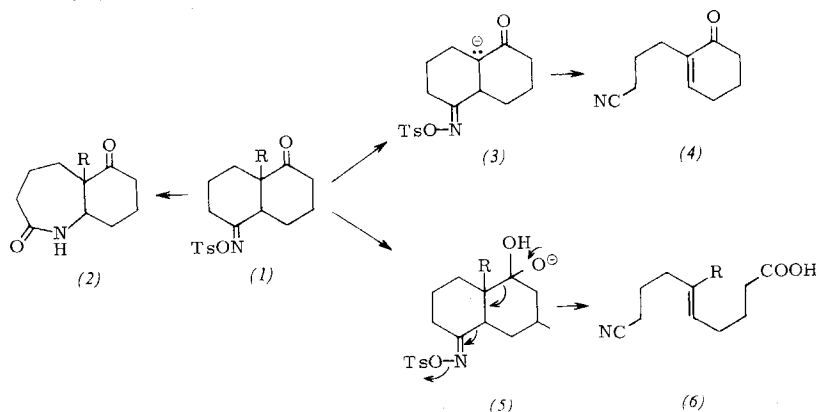
C. A. Grob, W. Eisele und E. Renk, Basel (Schweiz)

γ -Oximino-ketone (Reaktion a) sind Äthyloge der α -Oximino-ketone (Reaktion b), deren p-Toluolsulfosäure-ester (Tosylate) mit Hydroxyd-Ionen in eine Säure, ein Nitril und ein Tosylat-Ion zerfallen. Während die Fragmentierungs-Reaktion im letzteren Fall fünf Atomzentren umfaßt, sind bei der Fragmentierung eines γ -Oximino-keton-tosylats sieben Zentren beteiligt. Bei (a) entsteht zudem ein olefinisches Fragment.



Um zu prüfen, ob die vorerst hypothetische Reaktion (a) möglich ist, wurden die p-Toluolsulfosäure-ester des 1-Oxo-5-oximino-trans-decalins (1), R = H, und des 9-Methyl-Derivates (1), R = CH₃, hergestellt und mit verschiedenen Basen in wäßrigem Äthanol umgesetzt.

Beim Oximtosylat (1), R = H, bewirkte eine starke Base wie Kalium-tert. Butylat eine 5-Zentren-Fragmentierung des mesomeren Anions (3) zu 2-(γ -Cyanopropyl)-cyclohex-2-enon (4). Mit Hydroxyd- und Cyanid-Ion trat daneben wenig 7-Zentren-Fragmentierung zu 9-Cyano-5-nonen-säure (6), R = H ein.



Im Falle des 9-Methyl-Derivates (1), R = CH₃, bei welchem die konkurrierende 5-Zentren-Fragmentierung mangels eines 9-ständigen Wasserstoffatoms ausgeschlossen ist, trat mit Hydroxyd-Ion die gesuchte 7-Zentren-Fragmentierung zu 9-Cyano-6-methyl-5-octensäure (6), R = CH₃, als Hauptreaktion auf.

Ohne Base erleiden beide γ -Oximino-keton-tosylate (1), R = H oder CH₃, nur eine Beckmann-Umlagerung zum Lactam (2), R = H bzw. CH₃. Sowohl die 5- als auch die 7-Zentren-Fragmentierung sind somit basen-induziert, was für das Auftreten der anionischen Zwischenprodukte (3) bzw. (5) spricht.

Das Verhalten einiger Farbindikatoren in protonenfreien Lösungen

V. Gutmann und H. Hubacek, Wien (Österreich)

Mehrere Farbindikatoren, vor allem solche der Sulfonphthalein-Klasse, geben in Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid und Acetylchlorid reversible Farbumschläge, welche von der Chloridionen-Aktivität der Lösung bestimmt wer-

den. Im chloridionen-armen, also sauren Gebiet sind diese Indikatoren rot, während sie im chloridionen-reichen, also basischen Medium gelb sind. Die Absorptionsspektren sind unabhängig von der Natur des Chloridionen-Acceptors bzw. des Chloridionen-Donors und zeigen die gleiche Charakteristik wie im wäßrigen Medium. Die Farbindikatoren werden in Phosphoroxychlorid derart umgesetzt, daß zwei phenolische Wasserstoffatome durch [POCl₂]-Gruppen ersetzt werden (Bildung einer symmetrischen Molekel). Im basischen Bereich wird eine [POCl₂]-Gruppe abgespalten unter Rückbildung von undissoziiertem POCl₃ (Bildung einer unsymmetrischen Molekel).

Kristallviolett gibt nicht nur in den genannten Säurechloriden, sondern auch in solchen, die über keine Eigenionisation verfügen, wie Aceton oder Acetonitril, reversible Farbumschläge. Dabei werden Chloridionen-Acceptoren wie SbCl₅ direkt am Aminostickstoff koordiniert, und gleichzeitig wird diese Gruppe blockiert, wodurch das Spektrum des Malachitgrüns und schließlich dasjenige des Triphenylcarbonium-Ions entsteht. Bei Zusatz von Chloridionen geht der Farbumschlag in entgegengesetzter Richtung vor sich, da die Bildung eines Chlorokomplexes begünstigt wird.

Zur Polymerisation der Germaniumsäure

J. Haas, Nelly Konopik, F. Mark und A. Neckel, Wien (Österreich)

Um das Polymerisationsverhalten von Germaniumsäure in wäßriger Lösung aufzuklären, wurden potentiometrische Titrations hoher Präzision an 0,00159 bis 0,02388 M Germaniumsäurelösungen bei 25°C und konstanter Ionenstärke (0,5 M NaClO₄) mit Hilfe einer Glaselektrode ausgeführt,

wobei innerhalb einer Titration die Ge-Konzentration konstant gehalten wurde.

Ein spezielles Meßverfahren ermöglicht es, aus den gemessenen Potentialen Wasserstoffionen-Konzentrationen zu erhalten. Die experimentell nicht zugänglichen Konzentrationen an freier Germaniumsäure sowie die Gesamtkonzentrationen an Komplexmolekülen lassen sich rechnerisch ermitteln. Diese Angaben erlauben, die je Ge-Atom aufgenommene Anzahl OH-Gruppen, die Mittelwerte der Ladung der Komplexe sowie die mittleren Polymerisationsgrade zu berechnen. Auf Grund dieser Werte sind nur einige Kombinationen von Komplexen verschiedener Ladung und verschiedenen Polymerisationsgrades wahrscheinlich. Aus diesen wird mit Hilfe eines Ausgleichsverfahrens unter Benutzung einer elektronischen Rechenanlage jene Kombination ausgewählt, die die experimentellen Meßergebnisse am besten wiedergibt. Die mathematische Analyse führt zu folgenden Aussagen: Neben der undissoziierten monomeren Spezies Ge(OH)₄, den ebenfalls monomeren Ionen GeO(OH)₃⁻ und GeO₂(OH)₂²⁻ liegt in Lösungen, die konzentrierter als 0,004 M sind, ein polymeres Anion mit 8 Ge-Atomen und der Ladung -3 vor. Folgende Gleichgewichtsreaktionen und Konstanten wurden ermittelt: