

Reaktion angeregter Sauerstoffmoleküle können Sauerstoff-Molekülionen im Grundzustand oder in angeregten Zuständen zur Ozonbildung in Höhen unter 100 km beitragen. Eine Reihe von Reaktionen, die N_2^+ -Ionen in andere geladene Teilchen, Atomionen wie O^+ in Molekülionen durch Ladungsübertragung oder durch Atomionen-Austauschprozesse überführen, oder für die Abreaktion von O_2^+ -Ionen verantwortlich sind, wurden nach mehreren neuen Methoden untersucht: von *J. Sayers* und *D. Smith* (Birmingham) durch zeitauflösende massenspektroskopische Beobachtung des Nachleuchtens atmosphärischer Gase, von *C. H. Bloomfield* und *J. B. Hasted* (London) durch Analyse zweier Ionenbeweglichkeits-Banden, die durch das Einschleusen eines Ionen-

strahls in ein Drift-Rohr hervorgerufen wurden, von *R. C. Whitten* und *I. G. Popoff* (Stanford), die Geschwindigkeitskonstanten aus ionosphärischen Beobachtungen bestimmten. Zwei Arbeiten, von *G. R. Cook*, *B. K. Ching* und *R. A. Becker* (Los Angeles) sowie von *R. E. Huffman*, *Y. Tanaka* und *J. C. Larrabee* (Bedford) enthielten neue, sehr genaue Messungen der Stickstoff- und Sauerstoff-Absorptionsquerschnitte im Vakuum-Ultraviolett, die nicht nur für das Verständnis der Bildungsgeschwindigkeit der primären Photoradikale, sondern auch für die Berechnung der Eindringtiefe der Sonnenstrahlung in die Erdatmosphäre als Funktion der Wellenlänge wichtig sind.

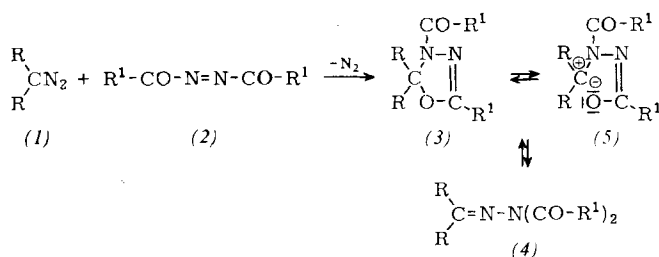
[VB 811]

Isomerie-Probleme bei der Cycloaddition von Azo-Verbindungen an Diazo-Verbindungen und Ketene

E. Fahr, Würzburg

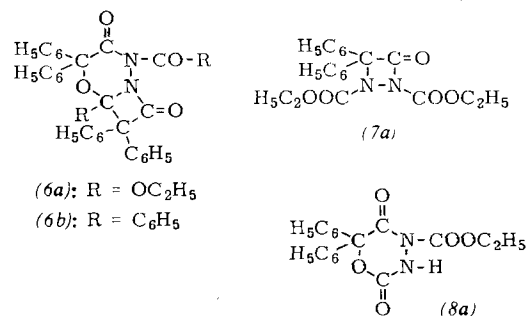
GDCh-Ortsverband Ruhr, am 15. April 1964
in Mülheim/Ruhr

Diazo-Verbindungen (1) bilden mit α,α' -Dicarbonyl-azo-Verbindungen (2) nicht Diaziridine, sondern in Abhängigkeit von der Natur der Reste R und R^1 und den Reaktionsbedingungen Oxdiazoline (3) oder Hydrazone (4).



So liefert die Umsetzung von Diazofluoren mit Azodicarbonsäureestern Substanzen, denen im festen Zustand die Oxdiazolin-Struktur (3) ($R^1 = \text{OR}^2$) zukommt; in Lösung dagegen bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Oxdiazolin-Form und der Azomethin-imin-Form (5) ($R^1 = \text{OR}^2$). Azo-

dibenzoyl bildet mit Diazofluoren das Hydrazone (4), das in der Schmelze mit der Azomethin-imin-Form (5) im Gleichgewicht steht. Aus Azodiäcetyl und Diazofluoren entsteht das Oxdiazolin (3), das sich beim Erwärmen auf den Schmelzpunkt zum Hydrazone (4) isomerisiert.



Auch bei der Umsetzung von α,α' -Dicarbonyl-azo-Verbindungen mit Diphenylketen erfolgt in einigen Fällen analog zur Bildung des Oxdiazolin-Systems nicht 1.2(N.N)-, sondern 1.4(N.O)-Addition der α,α' -Dicarbonyl-azo-Verbindungen. So liefert die Umsetzung von Diphenylketen mit Azodicarbonsäure-diäthylester oder Azodibenzoyl das bicyclische Azetidion-System (6a) bzw. (6b), dessen Struktur durch Abbau bewiesen wurde. Beim Erwärmen spaltet (6a) Diphenylketen ab und geht in das Diazetidion-Derivat (7a) über, das beim Behandeln mit Säuren unter Ringverweiterung (8a) bildet.

[VB 817]

RUNDSCHAU

Eine Mikro-Sauerstoffbestimmung in Wasser haben *P. A. St. John*, *J. D. Wineford* und *W. S. Silver* ausgearbeitet. Die Wasserprobe wird mit einer schwach alkalischen Lösung von reduziertem Indigokarmin umgesetzt (als Reduktionsmittel dient Glucose). Der gelöste Sauerstoff oxydiert die reduzierte Form zur oxydierten Form des Indigokarmins. Der Sauerstoff-Gehalt ergibt sich aus der Abnahme der Extinktion im Absorptionsmaximum der reduzierten Form des Indigokarmins bei 410 m μ . Um den Zutritt von Luftsauerstoff zu vermeiden, verwendet man zur Mischung der Lösungen und zur Messung eine Injektionsspritze, die sich nach geringfügigen Änderungen direkt in ein Spektralphotometer einsetzen läßt. / *Analytica chim. Acta* 30, 49 (1964) / -Ko. [RD 862]

Die Sauerstoff-Bindung in M-O-M-Komplexen untersuchten *B. Jezowska-Trzebiatowska* und *W. Wojciechowski*. Mit d- und f-Orbitalen geeigneter Metalle (M) geht Sauerstoff stabile π -Donatorbindungen ein, die zu Molekül-Orbitalen führen. Dabei eintretende Elektronen-Umgruppierungen äußern sich im Verschwinden des normalen Paramagnetis-

mus der Metall-Ionen (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Tc^{4+} , Re^{4+}). An Re-Verbindungen, die den stärksten Effekt zeigen, wurden für ein ungepaartes de-Elektron pro-Re-Atom und bei einer linearen Anordnung nach der „valence bond“-Methode für drei Strukturen Bindungslängen und -energien berechnet. Die beste Übereinstimmung mit einem röntgenographisch bestimmten Abstand (1,86 Å) gibt die Struktur $\text{Re}^0 - \text{O}^{2+} - \text{Re}^0$. Für $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10}$ bedeutet dies $\text{Re}=\text{O}$ -Doppelbindungen und zu 40 % kovalente Re-Cl-Bindungen. Aus der Symmetrie des Moleküls, der Re- und O-Orbitale, D_{4h} , C_{4v} und C_{2v} , erhält man die Molekül-Orbital-Folge E_g^0 , E_u , A_{1g} , A_{2u} , E_g^0 , d.h. 10 Elektronen des Re-O-Re-Kerns sind in den E_g^0 , E_u , A_{1g} -Orbitalen (Diamagnetismus). Gleiches gilt für $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ und $(\text{Cr}_2\text{O})(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4$ (M hat 4-d bzw. 3-d-Elektronen).

In Cr(III)-Komplexen liegen, im Gegensatz zu Re(IV)-Komplexen, die A_{1g} - und A_{2u} -Niveaus dicht beieinander, so daß bei thermischer Anregung Elektronen übergehen, und schwacher Paramagnetismus resultiert. An $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10}$ und $(\text{Cr}_2\text{O})(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4$ beobachtet man zwei für den M-O-M-Kern charakteristische strukturierte Absorptionsbanden: