

Reaktion angeregter Sauerstoffmoleküle können Sauerstoff-Molekülen 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 zeitauf lösende massenspektroskopische Beobachtung des Nachleuchtens atmosphärischer Gase, von C. H. Bloomfield und J. B. Hasted (London) durch Analyse zweier Ionenbeweglichkeits-Banden, die durch das Einschießen 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.

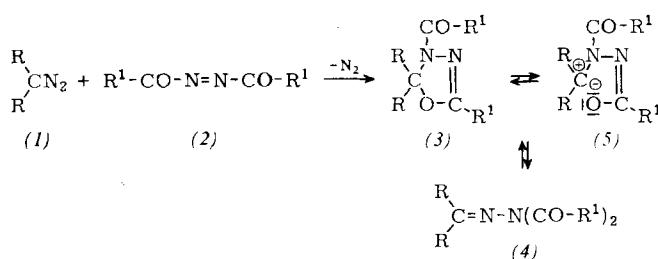
[VB 811]

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

E. Fahr, Würzburg

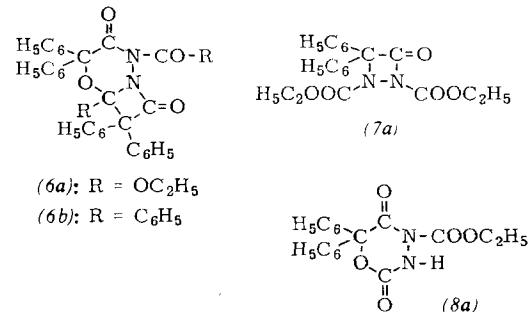
GDCh-Ortsverband Ruhr, am 15. April 1964
in Mülheim/Ruhr

Diazo-Verbindungen (1) bilden mit α,α' -Dicarbonyl-azo-Verbindungen (2) nicht Diaziridine, sondern in Abhängigkeit von der Natur der Reste R und R¹ und den Reaktionsbedingungen Oxdiazoline (3) oder Hydrazone (4).



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

bibenzoyl bildet mit Diazofluoren das Hydrazon (4), das in der Schmelze mit der Azomethin-imin-Form (5) im Gleichgewicht steht. Aus Azodiacetyl und Diazofluoren entsteht das Oxdiazolin (3), das sich beim Erwärmen auf den Schmelzpunkt zum Hydrazon (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 Azetidinon-System (6a) bzw. (6b), dessen Struktur durch Abbau bewiesen wurde. Beim Erwärmen spaltet (6a) Diphenylketen ab und geht in das Diazetidinon-Derivat (7a) über, das beim Behandeln mit Säuren unter Ringerweiterung (8a) bildet.

[VB 817]

RUND SCHAU

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 d -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 Re=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^b , E_u , A_{1g} , A_{2u} , E_g^b , d.h. 10 Elektronen des Re-O-Re-Kerns sind in den E_g^b , 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: