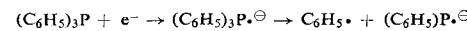


der dort hohen Stromdichte wegen. In Solventien mit einem spezifischen Widerstand $> 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ist selbst bei größtmöglichen Nähern der Referenzelektrode an die Tropfenoberfläche potentiostatisch daher nur ein Teil von „i-R“ erfassbar und eliminierbar. Die Extrapolation der Messungen bei verschiedenen Abständen erlaubt jedoch wenigstens eine vollständige rechnerische i-R-Korrektur und damit die einwandfreie Bestimmung des Halbstufenpotentials. Weiterhin wurden generelle Abschirmungskorrekturen mitgeteilt. Eleganter und sicherer läßt sich die Abschirmung der Kapillarenbasis durch bleistiftförmige Spitzkapillaren ausschalten.

Eine interessante Möglichkeit zur empfindlichen Bestimmung von Wasser und Verbindungen mit aktivem Wasserstoff zeigten *H. Dehn, V. Gutmann und G. Schöber* (Wien, Österreich). In Abwesenheit von Leitelektrolyt wird in einer Mischung wasserfreien Phenylphosphonium-dichlorids und Chlorbenzols zwischen 0 und -3 V eine Ohmsche Gerade erhalten. Ihre Neigung ändert sich beträchtlich und proportional zur Konzentration zugesetzter Verbindungen mit aktivem Wasserstoff.

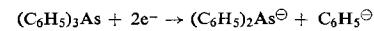
Ein weiteres grundlegendes Problem in nichtwässrigen Lösungsmitteln ist die Bezugselektrode. Für Relativmessungen mit potentiostatischer Potentialkontrolle ist eine Kenntnis ihres Potentials, bezogen auf eine Standardelektrode in wässriger Lösung (z. B. Normal-Wasserstoffelektrode oder Kalomelektrode), unerheblich. Ihr Potential muß lediglich stabil im jeweiligen Medium sein. Platin-, Gold- oder Quecksilberelektroden erfüllen diese Forderungen gut, wie *D. J. Fisher* für verschiedene organische Solventien sowie Salzschmelzen zeigte. *G. P. Kumar und D. A. Pantony* (London, England) entwickelten eine robuste Referenzelektrode für Solventien wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Ein mit AgCl bedecktes Silberblech in 0,8 M KClO_4 + gesättigter KCl ist über eine Salzbrücke (5-proz. Gel von einer durchmethylierten Methylcellulose, gesättigt mit Tetraethylammoniumperchlorat) mit der organischen Phase verbunden. Diffusionspotentiale treten nicht auf.

S. Wawzonek und J. H. Wagenknecht (Iowa City, USA) untersuchten Triphenylphosphine-, -arsine-, -stibine und -bismutine in Dimethylformamid und Acetonitril polarographisch. Phosphor-Verbindungen geben Einelektronen-, alle übrigen Zweielektronen-Reduktionsstufen. Die Reduktion des Triphenylphosphins z. B. verläuft wie folgt:

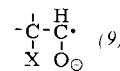


Das Phenylradikal entzieht dem Lösungsmittel Wasserstoff und bildet Benzol.

Hingegen entsteht beispielsweise aus dem in einer Zweielektronen-Stufe reduzierten Triphenylarsin ein Phenyl-Carbanion und ein Diphenylarsin-Anion:



Interessantes über den Reduktionsmechanismus der α -Halogenaldehyde in Dimethylformamid berichtete *N. Møe* (Kopenhagen, Dänemark). Es gibt zwei Reaktionswege, die je nach Stabilität des durch Aufnahme des ersten Elektrons gebildeten Anionradikals (9) eingeschlagen werden.



Bei linearen α -Chlor- oder α -Bromaldehyden wandelt sich das Anionradikal unter Halogenid-Abgabe in ein freies Radikal um, welches mit weiteren drei Elektronen und Protonen bei negativerem Potential zum Alkohol reduziert wird. Bei α -verzweigten α -Chlor- und linearen α -Fluoraldehyden hingegen nimmt das relativ stabile Anionradikal (9) zunächst ein Proton auf, und die weitere Reduktion führt zum α -Halogenalkohol, falls nicht in einem Zwischenstadium bei einigen Aldehyden doch das Halogenid-Ion abgegeben wird. Bei hoher Protonendonator-Konzentration (Phenol) wird bei allen Aldehyden wegen der Stabilisierung des Anionenradikals durch Protonierung überwiegend der α -Halogenalkohol gebildet. Das gleiche wurde in Acetonitril und N-Methylpyrrolidin beobachtet, und der gleiche Mechanismus dürfte für Aminoaldehyde gelten, wobei Ammoniumaldehyde unter NH_4^+ -Abgabe bevorzugt zum Alkohol und Aminoaldehyde zum Aminoalkohol führen.

Von grundsätzlichem Interesse sind die Resultate von *M. E. Peover* und *J. D. Davies* (Teddington, England) über die zwischen Aromaten in organischen Solventien gebildeten Donator-Acceptor-Komplexe und die Ionenpaare aus Aromaten-Anionen und Leitsalz-Kationen. Dabei ist die Polarographie bei komplizierteren Verhältnissen der Spektrophotometrie überlegen.

[VB 857]

Mechanismen organischer Reaktionen

Vom 20. bis 26. Juli 1964 trafen sich in Cork, der südlichsten Stadt Irlands, 600 Wissenschaftler zu einem Symposium über organische Reaktionsmechanismen. Es war von Professor *F. L. Scott*, Cork, angeregt und ausgezeichnet organisiert worden; die Schirmherrschaft hatten die Chemical Society, London, das Institute of Chemistry, Irland, und das University College, Cork, übernommen. Nachteilig war lediglich, daß die Teilnehmerzahl die Zahl der Hörsaalplätze (300) bei weitem überschritt, so daß Fernsehübertragungen in andere Räume erforderlich waren.

Im Vordergrund der ersten Tage stand die Solvolysereaktion. *S. Winstein* beschrieb im einleitenden Plenarvortrag, wie das 1940 diskutierte Reaktionsbild, das nur dissozierte Carbeniumionen berücksichtigte, auf Grund kinetischer und nicht-kinetischer Versuche verfeinert wurde. Besonders das intensive Studium der Salzeffekte, der Racemisierung und des Isotopenaustausches gestattet es, verschiedene Typen von Ionenpaaren nachzuweisen. Welche Zwischenstufe schließlich vom Lösungsmittel abgefangen wird und für die Produktbildung verantwortlich ist, läßt sich mit Hilfe der Salzeffekte abschätzen. Sie hängt von der Struktur des Substrats und dem Lösungsmittel ab.

Das Thema wiederholte sich in vielen Varianten in den Kurzreferaten. Die Umlagerung von Tetrazolylbenzhydrazidbromiden in Phenyltriazolylazide bei der Solvolyse wird

durch Nachbargruppenbeteiligung des Tetrazolringes bei der Ionisation verursacht (*F. L. Scott*). Produkte mit Norbornen- und Nortricyclen-Struktur entstehen bei der Solvolysereaktion in anderem Verhältnis als bei Additionen an Norbornadien; nach den Versuchen von *S. Cristol* verlaufen die Additionen nach zwei konkurrierenden Mechanismen, von denen der eine ein Carbeniumionen-Prozeß, der andere aber vielleicht eine Mehrzentrenreaktion ist. Die bei der Solvolyse der cis- und trans-Ditosylate des 9,10-Bishydroxymethyl-9,10-dihydroanthracens beobachteten Ringerweiterungen zu Cycloheptatrien- bzw. Cyclooctatrien-Derivaten unter Nachbargruppenbeteiligung der Arylreste werden davon beeinflußt, ob die Reaktion thermodynamisch oder kinetisch kontrolliert verläuft (*C. D. Nenitzescu*). Die Untersuchung der Solvolyse aller stereoisomeren 2-Methyl-4-tert.-butylcyclohexyl-tosylate (*J. Sicher*) spricht gegen die Bedeutung der Nachbargruppenbeteiligung von H-Atomen als Ursache für die raschere Solvolyse der axialen Cyclohexyl-tosylate. *C. A. Grob* zeigte in eleganten Untersuchungen, daß synchrone ionische Fragmentierungen an bestimmte stereochemische Bedingungen geknüpft sind. Bei γ -Aminoalkyl-halogeniden müssen die $\text{C}(\alpha)\text{-X}$ -Bindung und das Elektronenpaar am Stickstoff antiparallel zur $\text{C}(\beta)\text{-C}(\gamma)$ -Bindung stehen. Die Interpretation der Lösungsmittelleffekte bei Solvolysen erwies sich als komplizierter als ursprünglich angenommen.

E. M. Arnett zeigte durch Messung der Lösungswärmen in verschiedenen Lösungsmitteln, daß nicht nur das Energieniveau des Übergangzustandes der Solvolyse, sondern auch das des Grundzustandes vom Lösungsmittel stark beeinflußt werden kann.

R. Huisgen berichtete über eindrucksvolle kinetische Versuche, die es gestatteten, die Valenztautomerie beim Cyclooctatrien, Cyclooctatetraen, Cyclooctatetraen-epoxyd, Cyclooctatrienon und o-Chinodimethan eindeutig nachzuweisen, obwohl in einigen Fällen ein Tautomeres nur in einer Konzentration von etwa 0,01 % im Gleichgewicht vorliegt. Durch stetige Erhöhung der Konzentration sehr reaktiver Dienophile erreicht man schließlich den Punkt, an dem die unimolekulare Valenztautomerisierung geschwindigkeitsbestimmend wird. Beim Cycloheptatrien ist die Tautomerisierungsgeschwindigkeit offensichtlich wesentlich größer. Sie ließ sich bis jetzt mit Hilfe der geschilderten Methode noch nicht ganz eindeutig nachweisen.

Eine hervorragende Übersicht über den Stand der mechanistischen Deutung elektrophiler aromatischer Substitutionen gab G. Olah. Der direkte Nachweis der elektrophilen Alkyl- und Acylcarbonium-hexafluoroantimonate gelang NMR-spektroskopisch. Je nach der Elektrophilie des angreifenden Agens kann die Bildung des π -Komplexes (stark elektrophile Agentien wie Nitronium-perchlorat oder die genannten Carboniumionen) oder des σ -Komplexes (normale Bedingungen elektrophiler Kernsubstitutionen) geschwindigkeitsbestimmend sein. Hohe o-, m-, p-Selektivität bei geringer Substratspezifität kennzeichnen die π -Komplexbildung. Die von H. C. Brown entwickelte σ^+ -Beziehung erfaßt nur diejenigen Reaktionen, bei denen die Bildung des σ -Komplexes geschwindigkeitsbestimmend ist. Eine direkte Unterscheidung zwischen π -Komplex und σ -Komplex versuchte H. Zollinger durch Untersuchung der NMR-Spektren. Der α -Wasserstoff in π -Komplexen bleibt in der Ringebene und zeigt deshalb Feinstruktur, während α -H-Atome in σ -Komplexen aus der Ringebene herausgedrängt sind und nicht mehr aufgespalten werden. P. B. D. de la Mare untersuchte den Einfluß des Verdrillungswinkels in Biphenylen auf den Ort der Zweitchlorierung. G. Illuminati berichtete über eine elektrophile Seitenkettenchlorierung, die als Begleitreaktion bei der elektrophilen Kernsubstitution von Polymethylbenzolen auftritt.

Die Zusammenfassung über heterolytische Sauerstoffübertragungen von H. B. Henbest beschränkte sich im wesentlichen auf eine Diskussion des Mechanismus der Epoxydbildung mit Persäuren. Die Beeinflussung der Reaktion durch polare, sterische und Lösungsmittelleffekte sowie Versuche zur asymmetrischen Synthese stützen den stark polaren Mehrzentrenmechanismus.

Der Tag der Radikalchemie wurde durch einen Vortrag von W. A. Waters über moderne Entwicklungen der Radikalche-

mie eingeleitet; mit Hilfe eines Strömungsreaktors im Magnetfeld des ESR-Gerätes gelang es in vielen Fällen, kurzelbige Radikale direkt nachzuweisen, deren Existenz bisher lediglich auf Grund chemischer Versuche gefordert wurde. Dies wurde vor allem bei metallkatalysierten Einelektronenübertragungen untersucht, aber auch bei der Oxydation von Hydroxylaminen und Oximen oder der Reduktion von Nitroverbindungen. Über weitere Versuche in gleicher Richtung berichtete R. O. C. Norman, dem es z. B. gelang, das für die leichte Autoxydation der Äther verantwortliche α -Äthoxyäthylradikal nachzuweisen. Über ESR-Untersuchungen in den Bell-Telephone-Laboratorien, nach denen u. a. Phenylmethylen, Diphenylmethylen und Biphenylmethylen als Grundzustand ein Triplet zuzuordnen ist, berichtete R. W. Murray. Für Diphenylmethylen wird allerdings eine Struktur mit 150° Bindungswinkel gefordert, im Gegensatz zu dem älteren Vorschlag von Skell. J. I. G. Cadogan deutet die Bildung von o- und m-Acetoxy-tert.-butylbenzol aus zerfallendem o-tert.-Butyl-N-nitroso-acetanilid über 3-tert.-Butylbenz-in. C. Rüchardt beobachtete für die Stickstoff-Freisetzung bei der Gomberg-Reaktion die zweite Reaktionsordnung in Diazoniumsalz und interpretiert dies durch Bildung von Diazoanhydriden im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, deren Zerfall die Phenylradikale liefert. Auch für den N-Nitrosoacylanilid-Zerfall wurden Diazoanhydride als Quelle der Phenylradikale wahrscheinlich gemacht. Ch. Walling zeigte, daß tert.-Butyloxylradikale in Lösung stark solvatisiert sind und die Solvathülle bei der Aufnahme eines H-Atoms von einem Kohlenwasserstoff zerstört wird. Kinetische und stereochemische Untersuchungen der Meisenheimer-Umlagerung deutete U. Schöllkopf durch primäre Bildung eines Radikalpaars, dessen Rekombination zum Trialkyl-hydroxylamin führt. P. S. Skell berichtete zusammenfassend über den Nachweis verbrückter Radikale bei radikalischen Substitutionen und Additionen mit Hilfe des kinetischen und stereochemischen Kriteriums. Verbrückte Radikale mit Cl, Br, J oder S als verbrückenden Atomen waren nachweisbar; Elemente der ersten Periode scheinen keine verbrückten Radikale bilden zu können.

R. N. Haszeldine fand einen neuen, sehr variationsfähigen Weg zur Erzeugung von Carbenen in der Gasphase durch thermische α -Eliminierung von XSiF_3 bei 120–140 °C:

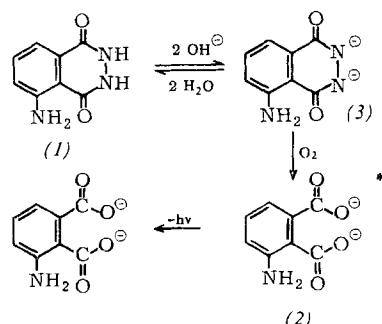


Aus Trichlormethyl-trichlorsilan erzeugtes CCl_2 addiert sich auch in verdünnter Gasphase stereospezifisch an die isomeren Butene.

R. F. Hudson schlug für die Perkow-Reaktion der Trialkylphosphite eine primäre Carbonyladdition mit anschließender Protionierung oder Umlagerung zum Enolphosphat vor. [VB 852]

RUNDSCHEAUF

Den molekularen Mechanismus der Chemolumineszenz von Luminol untersuchten E. H. White, O. Zafiriou, H. H. Kägi, J. H. M. Hill und M. M. Bursey. Luminol (1), eine der



stärksten chemolumineszierenden Substanzen, emittiert sichtbares Licht, wenn es in alkalischer Lösung mit Sauerstoff oxydiert wird. Die Licht (Energie: 50–80 kcal/Mol) emittierende Verbindung ist das Aminophthalat-Ion im angeregten Singlettzustand (2), das aus dem Dianion (3) durch Reaktion mit Sauerstoff entsteht. / J. Amer. chem. Soc. 86, 940, 941 (1964) / –Sch. [Rd 47]

Den Helixgehalt von Polypeptiden kann man nach M. Nagasawa und A. Holtzer durch potentiometrische Titration bestimmen und damit Ergebnisse, die mit Hilfe der optischen Rotationsdispersion erhalten wurden, unabhängig nachprüfen. Es konnte bewiesen werden, daß der Parameter b_0 der optischen Rotationsdispersionskurve tatsächlich ein Maß des Helixgehaltes ist. Der ladungsunabhängige Teil der Änderung der Freien Energie pro Aminosäurerest beim Über-