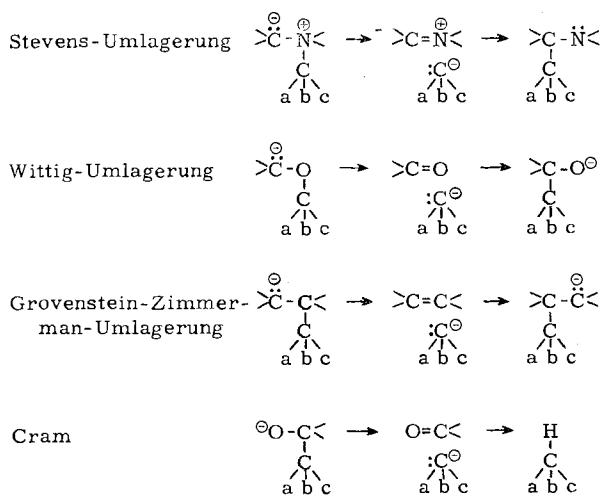


venstein-Zimmermann-Umlagerung [7, 8] und die von Cram [9] untersuchte thermische Zersetzung von Alkoholaten folgt auch die Stevens-Umlagerung einem S_{E1} -Mechanismus. Die Natur der Zwischenprodukte kann den stereochemischen Verlauf dieser Reaktionen befriedigend erklären. Ein möglicher

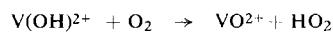


S_{Ni} -Mechanismus für anionoide 1.2-Wanderungen ist bis jetzt nur bei Arylverschiebungen gefunden worden [7]. Wandert dagegen ein gesättigtes Kohlenstoffatom, so scheint Fragmentierung und Rekombination (S_{E1}) bevorzugt zu sein.

Wasserstoff- und Elektronen-Übertragung bei Reaktionen mit molekularem Sauerstoff

Th. Kaden und S. Fallab (Vortr.), Basel (Schweiz)

Vanadium(III)- und Vanadium(IV)-Ionen autoxydieren in saurer wäßriger Lösung nur äußerst langsam. Eine meßbare Autoxydation beobachtet man erst mit dem Auftreten hydrolyserter Partikeln wie V(OH)_2^+ im Falle des Vanadium(III). Die Annahme einer Wasserstoff-Übertragung auf den oxydierenden Sauerstoff, bei der in einem Schritt VO_2^+ bzw. VO_2^+ gebildet wird, drängt sich daher auf.



Das eingehende Studium der Autoxydation eines VO_2^+ -Chelats mit α -Picolinsäure in verschiedenen pH-Bereichen ergab die folgenden Resultate: In schwach saurer Lösung liegt das Chelat $\text{VO}(\text{Pi})_2$ vor ($\text{Pi} = \alpha$ -Picolinat), dessen Reaktionsfähigkeit gegenüber molekularem Sauerstoff äußerst gering ist. Für die scheinbare bimolekulare Geschwindigkeitskonstante kann eine obere Grenze angegeben werden: $k \leq 0,14 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ (25°C). Für eine Wasserstoff-Übertragung besteht hier keine Möglichkeit. Daß auch eine Oxydation unter Elektronen-Übertragung langsam sein muß, wird verständlich, wenn man – bei Festlegung der VO-Bindungssachse als z-Achse – annimmt, daß sich das eine d-Elektron des Zentralions in d_{xy} aufhält. Ein direkter Elektronen-Übergang auf das in der noch freien Koordinationsstelle in trans-Stellung zur VO-Gruppe befindliche O_2 -Molekül ist dann aus Symmetriegründen erschwert.

Ebenso ist verständlich, daß das hydrolysierte Ion $[\text{VO}(\text{Pi})_2\text{OH}]^-$ nur langsam mit O_2 reagieren kann ($k \leq$

[7] E. Grovenstein, jr. u. G. Wentworth, J. Amer. chem. Soc. 85, 3305 (1963); E. Grovenstein, jr. u. L. C. Rogers, ibid. 86, 854 (1964).

[8] H. E. Zimmerman u. F. J. Smentowski, J. Amer. chem. Soc. 79, 5455 (1957); H. E. Zimmerman u. A. Zweig, ibid. 83, 1196 (1961).

[9] D. J. Cram et al., J. Amer. chem. Soc. 81, 5785 (1959) und vorangehende Veröffentlichungen.

$1,4 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$), da hier alle 6 Koordinationsstellen besetzt sind. Bei fortschreitender Hydrolyse in schwach alkalischer Lösung nimmt die Geschwindigkeit der Autoxydation proportional $[\text{OH}^-]$ zu. Struktur und Zusammensetzung der hierbei gebildeten Produkte stehen noch nicht endgültig fest. Die Dissoziation von mindestens einem Liganden Pi^- schafft jedenfalls freie Koordinationsstellen, so daß sowohl H-Übertragung als auch e^- -Übertragung auf ein koordinativ gebundenes O_2 -Molekül prinzipiell möglich sind.



Für die Reaktion des nach Gl. (a) gebildeten Hydrolyseprodukts mit O_2 errechneten wir eine scheinbare bimolekulare Geschwindigkeitskonstante $k = 840 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$ (25°C). Zur Entscheidung der Frage, ob die Oxydation mit O_2 durch H- oder e^- -Übertragung stattfindet, untersuchten wir die Kinetik in D_2O . Unter Bedingungen, da die Hydrolyse (a) unvollständig ist, beträgt der Isotopenfaktor $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 4,1$. Da jedoch unter diesen Bedingungen die Oxydationsgeschwindigkeit unabhängig von $[\text{O}_2]$ ist, muß angenommen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vor der eigentlichen Umsetzung mit O_2 liegt und der gemessene Isotopeneffekt daher nicht kinetischer Natur ist, sondern auf ein Hydrolysegleichgewicht vom Typ (a) zurückgeführt werden muß.

Ist die Hydrolyse (a) dagegen vollständig, so wird die Geschwindigkeit der Autoxydation vom pH unabhängig aber proportional $[\text{O}_2]$. Unter diesen Bedingungen ermittelten wir einen Isotopenfaktor $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 0,92$ (25°C). Die Redoxreaktion zwischen Vanadium(IV) und molekularem Sauerstoff besteht daher sehr wahrscheinlich in einer Elektronen-Übertragung.

Über die Geometrie des Übergangszustands der Claisen-Umlagerung

H. Schmid (Vortr.), A. Habich und G. Frater, Zürich (Schweiz)

Viele Experimente führten zum Postulat, daß die thermische Claisen- und Cope-Umlagerung quasi-cyclische Übergangszustände durchlaufen. Die Geometrie dieser Übergangszustände kann entweder einem Sessel oder einer Wanne ähnlich sein. Doering und Roth haben kürzlich gezeigt [10], daß die Stereochemie der Cope-Umlagerung nicht-cyclischer Systeme einen sesselartigen Übergangszustand erfordert. Über die Stereochemie der Claisen-Umlagerung ist trotz vieler Bemühungen noch wenig bekannt [10]. Neue Experimente sollten näheren Aufschluß geben:

Beim Erhitzen (186°C ; in N,N-Diäthylanilin) von cis- oder trans-4-Methylphenyl-crotylätther resultiert ausschließlich 2-(α -Methylallyl)-4-methylphenol. Werden hingegen cis- und trans-3,5-Dimethylphenyl-crotylätther erhitzt, so entstehen Gemische aus 2-(α -Methylallyl)-3,5-dimethylphenol und 4-Crotyl-3,5-dimethylphenol [11]; aus dem cis-Äther im Verhältnis 9,8:1, aus dem trans-Äther im Verhältnis 3,1:1. Das aus beiden Äthern gebildete 4-Crotyl-3,5-dimethylphenol besteht zu über 95% aus dem trans-Isomeren. Die thermische Umlagerung von cis- und trans-2,6-Dimethylphenyl-crotylätther läßt ein Gemisch aus den stereoisomeren 4-Crotyl-2,6-dimethylphenolen entstehen; aus dem cis-Äther mit einem trans/cis-Verhältnis von 2,2, aus dem trans-Äther mit einem solchen von 9,6. Der beim Versuch mit dem cis-Äther nach 90-proz. Umsatz zurückgewonnene 2,6-Dimethylphenyl-crotylätther enthielt nur 7–8% trans-Äther. Aus den Experimenten kann man schließen, daß Allyl- und Crotylphenylätther in die ortho-Stellung im wesentlichen stereochemisch einheitlich über einen sessel- oder wannenartigen Übergangszustand umlagern. Die sich gegebenenfalls anschließende ortho \rightarrow para-Umlagerung ist nicht mehr unbedingt stereo-

[10] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963).

[11] H. Schmid, Österr. Chem.-Ztg. 65, 109 (1964).

spezifisch. Sehr wahrscheinlich haben alle untersuchten Verbindungen für die Äther \rightleftharpoons ortho-Phenol-Umlagerung einen sesselartigen Übergangszustand, der für die trans-Verbindungen auch für die ortho \rightarrow para-Umlagerung gilt.

Die Öffnung des Chelat-Vierrings vom Tetrammincarbonatokobalt(III)-Ion

H. Scheidegger und G. Schwarzenbach (Vortr.), Zürich

Nach Werner enthalten die Tetrammincarbonatokobalt(III)-Komplexe mit dem Kation $\text{N}_4\text{CoCO}_3^+$ [12] (N bedeutet die N-Atome von NH_3 oder Aminen wie Äthylendiamin, „en“) einen kürzlich in einem der festen Salze röntgenographisch nachgewiesenen Chelat-Vierring [13]. Oft wurde auf Grund der erwarteten (und jetzt erwiesenen) Ringspannung die Ansicht vertreten, daß der Komplex in Lösung hydratisiert sei und als $\text{N}_4\text{Co}(\text{OH}_2)\text{OCO}_2^+$ vorliege. Insbesondere die Kinetik des Isotopenaustauschs mit ^{14}C -Hydrogencarbonat schien dafür zu sprechen [14].

Wir konnten jetzt aber zeigen, daß der Ring auch in Lösung geschlossen ist, denn der Komplex (1) ist zwischen pH=3 und 11 aprotisch, während der Aquacarbonato-Komplex (2a) mit OH^- in den Hydroxo- (2) und mit H^+ in den Hydrogencarbonato-Komplex (2b) übergeht. Wir verwenden eine Strömungsapparatur [15], die es erlaubte, die Lösungen von Komplex und Säure sehr rasch zu mischen und innerhalb von längstens 10^{-2} sec. den pH-Wert zu messen (es tritt rasch Zersetzung unter CO_2 -Entwicklung ein). Mit NaOH reagiert (1) langsam unter Ringöffnung; die Konzentration des sich bildenden (2) kann wiederum mit der Strömungsapparatur acidimetrisch bestimmt werden. Derart wurden die in Tabelle 2 angegebenen Geschwindigkeiten und Gleichgewichtskonstanten erhalten. Der cis-Hydroxo-Komplex (2) verwandelt

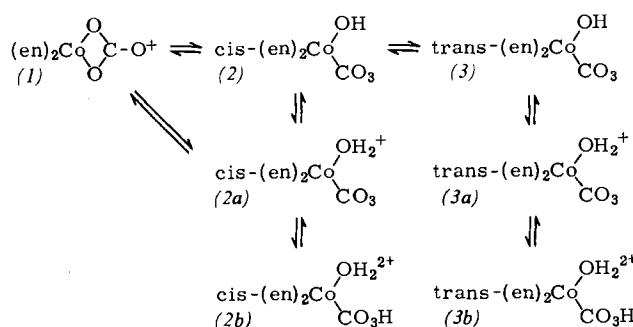


Tabelle 2. Halbwertszeiten und Gleichgewichtskonstanten der Tetrammincarbonatokobalt(III)-Komplexspezies bei 20 °C.

Reaktion	\rightarrow $\tau_{1/2}$	\leftarrow $\tau_{1/2}$	K
(1) \rightleftharpoons (2)	90 Min. [a]	180 Min. [a]	$10^{2,2}$
(1) \rightleftharpoons (2a)	—	1 Min. [b]	10^{-3}
(2) \rightleftharpoons (3)	9 Tage [c]	19 Tage [c]	2,1
(2) \rightleftharpoons (2a)	≈ 0	≈ 0	$10^{4,8,7}$
(2a) \rightleftharpoons (2b)	≈ 0	≈ 0	$10^{4,5,3}$
(3) \rightleftharpoons (3a)	≈ 0	≈ 0	$\sim 10^{4,7,2}$
(3a) \rightleftharpoons (3b)	≈ 0	≈ 0	$< 10^{4,6}$

[a] pH ≈ 12 ; [b] pH $\approx 8,7$; [c] pH ≈ 11 .

sich langsam in das trans-Isomere (3), was optisch verfolgt werden kann. Mit Ionenaustauschern lassen sich die ungeladenen Hydroxocarbonato-Komplexe (2) und (3) von den übrigen Spezies trennen. [VB 918]

[12] H. Scheidegger u. G. Schwarzenbach, Chimia (1965), im Druck.

[13] G. A. Barclay u. B. F. Hoskins, J. chem. Soc. (London) 1962, 586.

[14] G. Lapidus u. G. M. Harris, J. Amer. chem. Soc. 85, 1223 (1963).

[15] G. Schwarzenbach, Pure appl. Chem. 5, 377 (1962).

Oxydation organischer Verbindungen durch Verbrennung an einer Düse

G. Kainz, Wien (Österreich)

Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie, am 29. und 30. Januar 1965 in Leoben (Österreich)

Die direkte Oxydation organischer Verbindungen in einem Strömungsrohr verläuft oft nicht quantitativ, da die Probendämpfe nicht immer mit einer hinreichenden Menge Sauerstoff vermischt sind. Eine quantitative Oxydation wird durch folgende Anordnung ermöglicht: In einem Verbrennungsrohr befindet sich ein Einsatzrohr, das vorn zu einer Düse verjüngt ist. Die Düse ist von einem Platinrohr umgeben, das durch Distanznocken gehalten wird (Anordnung analog einem Bunsenbrenner). Die Probe wird im Einsatzrohr — unter Ausschluß von Sauerstoff — vergast oder zersetzt. Das Volumen des Einsatzrohres ist so bemessen, daß es die Probe im verdampften Zustand weitgehend aufnehmen kann. Die flüchtigen Produkte werden durch Stickstoff zur beheizten Düse gespült und verbrennen dort unter Bildung einer sehr intensiven Flamme (Sauerstoff befindet sich im Außenrohr). Im Einsatzrohr verbliebene nichtflüchtige Anteile werden anschließend mit Sauerstoff umgesetzt. Sowohl Mikro- als auch Halbmikromengen lassen sich schnell oxydieren. Die Elemente C, H, Halogene einschließlich F, S und P werden dann nach üblichen Methoden bestimmt.

Die Verbrennung an der Düse eignet sich auch zur Bestimmung von Halogen- und Schwefelpuren im ppm-Bereich bei flüchtigen Proben (Erdgas, Benzin). Hierzu wird ein Einsatzrohr verwendet, das einen Kranz von Düsen aufweist und von einem trichterförmigen Rohr umgeben ist. Die Probendämpfe brennen wie in einem Bunsenbrenner ab. Der Durchsatz beträgt bis zu 2 ml Benzin pro Minute. [VB 913]

Steuerung elektrochemischer Reaktionen durch reaktionsfremde Sorbate

Hellmuth Fischer, Karlsruhe

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 15. Januar 1965

Die Sorption von Fremdstoffen und ihre Orientierung auf der metallischen Grenzfläche hängen stark von einer Oberflächenladung des Metalls ab, die sich durch ein vorgegebenes Potential verändern läßt. Dies macht den Hauptunterschied in der Wirksamkeit solcher Sorbate in elektrochemischen und in nicht elektrochemischen heterogenen Reaktionen aus. Für das potentialbestimmte Eingreifen eines sorbierten Fremdstoffs in Teilschritte von Elektrodenreaktionen werden folgende Beispiele gegeben:

- Bei der Auflösung von Eisen in Säure läßt sich der von sorbierten Hydroxyd-Ionen beschleunigte Teilschritt des anodischen Übertritts von Eisen in die Lösung durch stärker grenzflächenaktive Sorbate potentialabhängig hemmen, so z. B. durch Chlorid, andere Anionen oder polare Moleküle (Phenylthioharnstoff).
- Die drastische Wirkung eines potentialbestimmten Überganges von Adsorption in Desorption (oder umgekehrt) zeigt sich z. B. bei der kathodischen H_2 - und der Ni-Abscheidung an Nickel (sehr starke Änderung von Kapazität, Bedeckungsgrad und Überspannung).
- Eine galvanostatische Abscheidung rhythmisch-lamellarer Strukturen, gekoppelt mit periodischen Potentialschwankungen, kann bei der Cu-Abscheidung in Gegenwart von o-Phenanthrolin erreicht werden. Entsprechend den schroffen Änderungen der sorptiven Belegung verändert sich hier die Überspannung, und es folgen in jeder Periode Keimbildung, spezifisches Kristallwachstum sowie Einebnung aufeinander.
- Bei der Elektrokristallisation können die Sorbate im Metall inkorporiert werden. Elektronenmikroskopisch und spektrophotometrisch werden Einschlüsse in der glei-