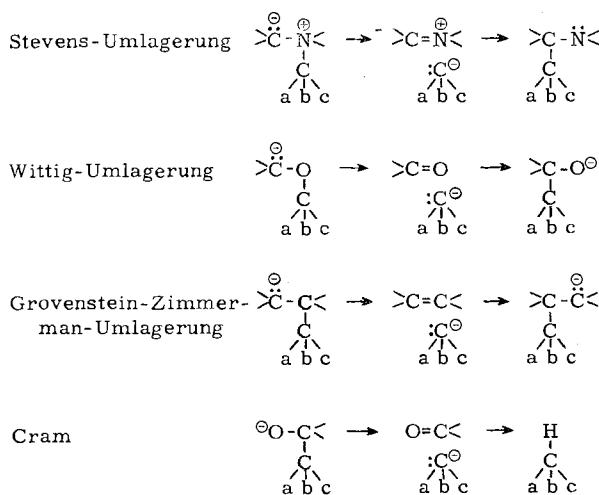


venstein-Zimmermann-Umlagerung [7, 8] und die von Cram [9] untersuchte thermische Zersetzung von Alkoholaten folgt auch die Stevens-Umlagerung einem S_E1-Mechanismus. Die Natur der Zwischenprodukte kann den stereochemischen Verlauf dieser Reaktionen befriedigend erklären. Ein möglicher



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 hydrolysierten Partikeln wie V(OH)²⁺ im Falle des Vanadium(III). Die Annahme einer Wasserstoff-Übertragung auf den oxydierenden Sauerstoff, bei der in einem Schritt VO²⁺ bzw. VO₂⁺ gebildet wird, drängt sich daher auf.



Das eingehende Studium der Autoxydation eines VO²⁺-Chelats mit α -Picolinsäure in verschiedenen pH-Bereichen ergab die folgenden Resultate: In schwach saurer Lösung liegt das Chelat VO(Pi)₂ vor (Pi = α -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 O₂-Molekül ist dann aus Symmetriegründen erschwert.

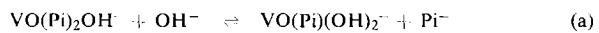
Ebenso ist verständlich, daß das hydrolysierte Ion [VO(Pi)₂OH]⁻ nur langsam mit O₂ reagieren kann ($k \leq$

[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 [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 O₂-Molekül prinzipiell möglich sind.



Für die Reaktion des nach Gl. (a) gebildeten Hydrolyseprodukts mit O₂ 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 O₂ durch H- oder e⁻-Übertragung stattfindet, untersuchten wir die Kinetik in D₂O. 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 [O₂] ist, muß angenommen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vor der eigentlichen Umsetzung mit O₂ 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 [O₂]. 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 Crotylphenyläther 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).