

Die thermische Stabilität von (3) wächst, wie kinetische Untersuchungen lehrten, mit abnehmender Lewis-Acidität von $R'MgBr$, mit abnehmender Wandertendenz des Liganden R' und mit zunehmender Raumerfüllung des Liganden R_3Si .

[*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg, W.-Ch. Joo und Dr. K. H. Schmid
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

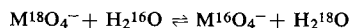
[1] N. Wiberg u. K. H. Schmid, Chem. Ber. 100, 748 (1966).

[2] N. Wiberg u. K. H. Schmid, Angew. Chem. 79, 938 (1967);
Angew. Chem. internat. Edit. 6, Nr. 11 (1967).

^{18}O -Isotopenaustausch von TcO_4^- und ReO_4^- -Ionen mit Wasser

Von A. Wiechen (Vortr.), W. Herr, B. Hess u. H. H. Pieper[*]

An Elementen der 7. Nebengruppe wurde der Sauerstoffaustausch



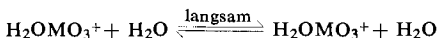
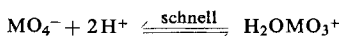
am TcO_4^- und ReO_4^- -Ion in Abhängigkeit von der Temperatur, der H^+ -Aktivität, der Konzentration und dem Fremdsalzgehalt untersucht. Das besondere Interesse galt dem Einfluß ionisierender Strahlung auf die Kinetik des Austausches. Die Oxoanionen wurden mit 8- bis 10-fach angereichertem $H_2^{18}O$ markiert und als schwerlösliches $AgTcO_4$ bzw. $AgReO_4$ bei $0^\circ C$ gefällt.

Die O -Isotopenanalyse wurde nach thermischer Zersetzung der Silbersalze (ca. $1000^\circ C$) auf massenspektrometrischem Wege vorgenommen. Es wurde das Verhältnis $^{34}O_2/^{32}O_2$ gemessen.

Für den normalen thermischen Sauerstoffaustausch findet man für die beiden Oxoanionen die 1. Reaktionsordnung in bezug auf die MO_4^- -Ionenkonzentration und die 2. Reaktionsordnung bezüglich der H^+ -Aktivität. Im pH-Bereich < 4 kann die Reaktionsgeschwindigkeit R durch die Gleichung

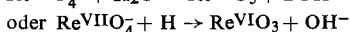
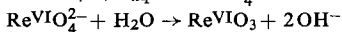
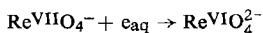
$$R = k \cdot [H_2O] \cdot [MO_4^-] \cdot [H^+]^2$$

beschrieben werden. k beträgt bei $30^\circ C$ $1,2 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-3} \text{ l}^3 \text{ min}^{-1}$ für das $NaTcO_4$ und $2,95 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-3} \text{ l}^3 \text{ min}^{-1}$ für das $NaReO_4$. Messungen der Temperaturabhängigkeit von R zwischen 10 und $75^\circ C$ ergaben für das $NaTcO_4$ eine Aktivierungsenergie von $8,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ und für das $NaReO_4$ von $8,20 \text{ kcal mol}^{-1}$. Es wird folgender Reaktionsablauf angenommen:

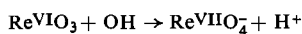


Am ReO_4^- -Ion wird der durch ^{60}Co - γ -Strahlung induzierte O-Austausch je nach den Versuchsbedingungen um 2–3 Zehnerpotenzen beschleunigt. Hinweise über den Mechanismus des strahleninduzierten Austausches gibt der Befund, daß Elektronen- und H-Radikalfänger wie O_2 , Aceton etc. inhibieren, während OH-Radikalfänger wie H_2 und Methanol die Reaktion beschleunigen. Das Auftreten niederer Oxidationsstufen weist auf die Beteiligung reduzierender Spezies hin.

Der strahleninduzierte Austausch dürfte demzufolge etwa nach dem Schema:



ablaufen. OH-Radikale sind in der Lage, niedere Wertigkeitsstufen teilweise wieder zu oxidieren:



[*] Dr. A. Wiechen und Prof. Dr. W. Herr
Institut für Kernchemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47
Dipl.-Phys. B. Hess und Dipl.-Phys. H. H. Pieper
Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der
Kernforschungsanlage Jülich
517 Jülich

Geräte zur Messung der natürlichen optischen Aktivität und des Faradayeffektes im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich

Von J. Winkler[*]

Angeregt durch die apparativen Möglichkeiten, die zur Messung der Wellenlängenabhängigkeit der optischen Aktivität entwickelt worden sind, haben in letzter Zeit auch die Effekte der magneto-optischen Aktivität wieder an Interesse gewonnen. Man muß hier wie bei der natürlichen optischen Aktivität unterscheiden zwischen magneto-optischer Rotation (MOR, Faradayeffekt) und Magneto-zirkulardichroismus (MCD, Cotton-Scherer-Effekt). Beide Effekte sind der angewendeten Magnetfeldstärke, der durchstrahlten Schichtdicke und, bei Lösungen, der Konzentration proportional. Die Magnetfeldlinien und der messende Lichtstrahl müssen dabei parallel verlaufen; ein Permanentmagnet oder ein Elektromagnet mit Eisenkern muß also durchbohrt werden. Der Vorteil kernloser Luftspulen liegt auf der Hand: durch die Entwicklung von Supraleitungsmagneten stehen hier auch hohe Magnetfelder zur Verfügung.

Die Hauptschwierigkeit bei MOR-Messungen liegt darin, daß das Lösungsmittel und die Küvettenfenster einen erheblich größeren Effekt zeigen als der gelöste Stoff. Einen Ausweg bietet die Verwendung zweier Magnete mit entgegengesetzter Feldlinienrichtung, wobei in ein Magnetfeld eine Küvette mit Lösungsmittel, in das andere eine Küvette mit Lösung eingebracht wird. Dann kompensieren sich die nicht interessierenden Effekte, und man kann direkt die Rotation des gelösten Stoffes registrieren.

In noch erheblich größerem Maße als bei der natürlichen optischen Aktivität ist beim Faradayeffekt die Messung des Zirkulardichroismus der der Rotation vorzuziehen, da hier das Lösungsmittel und die Küvettenfenster keinen Effekt liefern. Zur Messung der MOR eignet sich am besten ein Spektralanalysator, dessen Küvettenraum so groß ist, daß sich in ihm ein Doppel-Permanentmagnet oder ein analoger Supraleitungsmagnet unterbringen läßt. Eine Anpassung an einen großen Elektromagneten erscheint nicht vorteilhaft, da bei einem Umbau der Meßanordnung im allgemeinen die Genauigkeit und Empfindlichkeit des Gerätes stark vermindert werden. Dagegen erfordert die Messung des Zirkulardichroismus keinen mechanisch besonders präzisen Aufbau, da die Meßgröße im Gegensatz zur Rotation auf rein elektro-optischem Wege gewonnen wird. Wir bauten eine Apparatur aus handelsüblichen Einzelteilen; die Empfindlichkeit beträgt 10^{-5} Extinktionseinheiten.

[*] J. Winkler

Arbeitsgemeinschaft für Strukturchemie der
Technischen Hochschule
8 München 2, Steinheilstraße 1

Synthetische Studien in der Indolreihe

Von E. Winterfeldt (Vortr.) und H. Radunz[*]

Zum Aufbau der im Ring E heterocyclischen Indolalkaloide schien das α, β -ungesättigte Keton (1) ein günstiges Ausgangsmaterial zu sein. Nachdem uns eine sehr ergiebige Synthese des Diketons (2) zur Verfügung stand, gelang es, über selektive Reaktionen an dessen β -Dicarbonylsystem das gewünschte Keton (1) zu synthetisieren [1].

