

Organometall-Komplexe von Übergangsmetall wurden in allen Fällen zum Vergleich herangezogen.

[*] Dr. H. Lehmkuhl und Dr. J. Čuljkoč
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] H. Lehmkuhl, Angew. Chem. 77, 623 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 600 (1965).

[2] H. Lehmkuhl, Liebigs Ann. Chem. 719, 20 (1968).

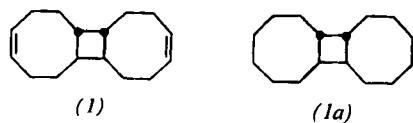
[3] H. Lehmkuhl, Angew. Chem. 78, 675 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 663 (1966).

[4] E. Bonitz, Chem. Ber. 88, 742 (1955); H. Lehmkuhl u. H. D. Kobs, Liebigs Ann. Chem. 719, 11 (1968).

Die thermische Dimerisierung von *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien

Von J. Leitich [*]

Racemisches *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien dimerisiert bei Raumtemperatur im Dunkeln durch Zusammentritt zweier *trans*-Doppelbindungen zu einem Cyclobutanring. Hierbei entstehen drei Stereoisomere: *trans-trans* (*syn*) (1), *trans-cis* (2) und *trans-trans* (*anti*) (3) im Mengenverhältnis von ca. 10 : 4 : 1.



In (1) und (3) sind die *trans*-Konfigurationen der reagierenden Zentren erhalten, in (2) ist eine Inversion eingetreten. Die zweifach invertierten Isomeren entstehen nicht (Nachweisgrenze 0.1%); die einzigen Nebenprodukte sind ca. 3% *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien und wechselnde Mengen Polymere. Bildungsgeschwindigkeit und Mengenverhältnis der Dimeren sind unabhängig von Licht und katalytischen Einflüssen sowie nahezu unabhängig vom Lösungsmittel ($k_{\text{Cyclohexan}}/k_{\text{Dimethylformamid}} = 2.1$), das Mengenverhältnis ist zudem kaum temperaturabhängig. Kinetische Parameter [für (1), in DMF zwischen 30 und 50 °C]: Reaktionsordnung: 2; $\Delta H^\ddagger = 17.0 \pm 1.0 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -31 \pm 3 \text{ cl}$.

(R)-(-)-*cis,trans*-1,5-Cyclooctadien bildet dagegen (+)-(2) und (+)-(3) im Mengenverhältnis von 1 : 2.9 und kein (1). Auch rac. *trans*-Cycloocten bildet bei 150 °C neben Polymeren und Isomeren in kleiner Menge die analogen gesättigten Dimeren (1a), (2a) und (3a) im Verhältnis 2 : 6 : 1. Die Frage, ob für einen an einen viergliedrigen Ring kondensierten achtgliedrigen Ring die *trans*- oder die *cis*-Verknüpfung energetisch stabiler ist, wurde ferner anhand der Gleichgewichtslagen im Cyclobutanon- und im Benzocyclobutensystem untersucht. Beim gesättigten achtgliedrigen Ring ist der

Energieunterschied gering: $c_c^{\text{äqu.}}/c_t^{\text{äqu.}} = 1$ bzw. 3; beim 5-*cis*-ungesättigten achtgliedrigen Ring ist die *trans*-Anordnung klar bevorzugt ($c_t^{\text{äqu.}}/c_c^{\text{äqu.}} > 100$).

Die genannten Befunde erlauben folgende Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf: Die Dimerisierung beginnt in allen Fällen mit der Knüpfung einer Bindung unter Bildung eines biradikalartigen Zwischenzustands (geschwindigkeitsbestimmender Schritt). Danach schließt sich die zweite Bindung unter Retention der Konfigurationen beider Zentren rasch genug, daß Inversion daneben nur dann zum Zuge kommen kann, wenn sie zu einem energetisch günstigeren Endprodukt führt [(2a)] oder wenn die reagierende Doppelbindung stärker verdrillt ist [Bildung von (2)]. Es zeigt sich hierbei eine spezifische Begünstigung der Monoinversion, die stereoelektronischen Ursprungs sein muß. Da dies für eine konzertierte Vierringbildung aus den Woodward-Hoffmann-Regeln vorhergesagt wird, bedeutet das Resultat eine gewisse Gültigkeit dieser Regeln auch für diskonzertierte Cycloadditionen.

[*] Dr. J. Leitich
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34–36

Bestimmung von Kupfer, Blei und Cadmium in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen mit verschiedenen voltammetrischen Methoden

Von B. Lendermann (Vortr.), H. Monien und H. Specker [*]

Die Bestimmung von Spurenelementen mit voltammetrischen Methoden wird durch die Anwesenheit anderer elektroaktiver Ionen beeinflußt. Die zulässigen Überschußkonzentrationen an Begleitelementen hängen entscheidend vom elektrochemischen Verhalten sowohl der Spur als auch des Überschüsselement und schließlich von der angewandten voltammetrischen Methode ab.

Bei der Bestimmung von Kupfer, Blei und Cadmium in den Systemen Cu–Pb, Pb–Cd und Pb–Cd–Cu wird gezeigt, bei welchen Konzentrationsverhältnissen eins der Elemente in Gegenwart der anderen noch bestimmbar ist, ohne daß das Meßsignal beeinflußt wird, und wo die Bestimmungsgrenze für steigende Überschußkonzentrationen liegt. Die Messungen wurden mit einem konventionellen Gleichstrom-Polarographen, mit einem Kathodenstrahl-Polarographen nach Davis und inversvoltammetrisch am hängenden Quecksilbertropfen sowie an der Kohlepaste-Elektrode ausgeführt. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse erlaubt es abzuschätzen, welche Meßmethode für das diskutierte Analysenproblem am geeigneten ist.

[*] Dipl.-Chem. B. Lendermann, Dr. H. Monien und Prof. Dr. H. Specker
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
46 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11

Die Reinigung von kontaminierten Abgasen bei der Verbrennung von bestrahlten HTGR-Graphitkernbrennelementen

Von M. F. Lepold [*]

Zur Entfernung des Graphitballastes geht dem Aufarbeiten von HTGR-Kernbrennelementen ein Verbrennungsaufschluß bei ca. 1000 °C voraus. Das Verbrennungsabgas besteht aus etwa 65–75 Vol.-% CO₂, 15–25 Vol.-% CO, 5–10 Vol.-% O₂ und enthält alle bei der Verbrennung flüchtigen Spaltprodukte. Es wird zunächst durch Metallsinterfilter und Fiberglasfilter vorgereinigt und dann an einem Katalysator in ein zu mehr als 99.7 Vol.-% aus CO₂ bestehendes Gas umgewandelt. Hierbei wird die im Unterschluß vorhandene Komponente, CO oder O₂, jeweils vor dem Katalysator zugespeist.