

spalten sind^[3]. Diese Aufspaltung bleibt auch dann erhalten, wenn RBr keine mehrzählige Achse mehr besitzt. Offensichtlich wird die lokale Zylindersymmetrie am Bromatom nur in vernachlässigbarem Ausmaß durch einen niedrigsymmetrischen Alkylrest gestört, wie die innerhalb der Fehlergrenzen konstanten Aufspaltungen $\Delta(n)$ zeigen.

2. Die Abhängigkeit des mittleren Ionisationspotentials ($\bar{I}(n)$) von R ist in Abbildung 2 dargestellt. Methylsubstitution in Stellung α zum Bromatom verschiebt $\bar{I}(n)$ im Mittel um -0.2 eV, in Stellung β im Mittel um -0.09 eV pro Methylgruppe.

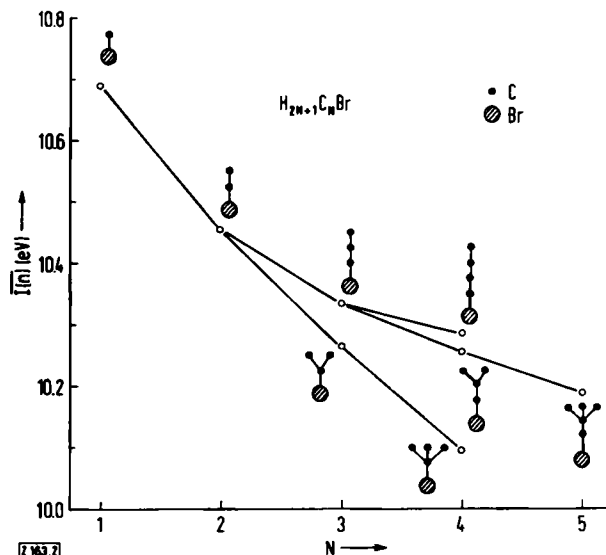
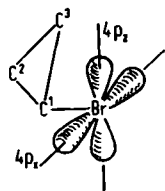


Abb. 2. Abhängigkeit des mittleren n-Ionisationspotentials der Alkylbromide RBr vom Alkylrest R.

3. Bezogen auf die erste Bande im PE-Spektrum des Alkans RH ^[4], ist die entsprechende Bande der Folge von σ -Banden im PE-Spektrum des Alkylbromids RBr um jeweils 0.4 eV nach höheren Potentialen verschoben, wenn man sich auf die adiabatischen Ionisationspotentiale (Bandenanstieg) stützt.

4. Während z.B. die Werte für Cyclohexylbromid ($\bar{I}(n) = 10.02$ eV; $\Delta(n) = -0.29$ eV) durchaus den Erwartungswerten entsprechen, schafft der Rest R = Cyclopropyl einen Sonderfall. Im PE-Spektrum des Cyclopropylbromids findet man nur eine ausgeprägte n-Ionisationsbande mit scharfem 0-0-Übergang bei 10.41 eV, welche man dem $4p_z$ -Elektronenpaar zuschreiben kann.



Das zur C^2-C^3 -Bindung des Cyclopropylrests parallel orientierte $4p_x$ -Orbital konjugiert mit einem der Walsh-Orbitale^[5] des Cyclopropylrests und ruft so eine feinstrukturierte breitere Bande bei 9.53 (adiabatisch) bzw. 9.66 eV (vertikal) hervor (vgl. dazu^[6]).

Eingegangen am 29. Januar 1970 [Z 163]

[*] Dr. J. A. Hashmall und Prof. Dr. E. Heilbronner
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

[1] 11. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2.120.69 SR des Schweizerischen Nationalfonds. - 10. Mitteilung: E. Heilbronner u. K. A. Muszkat, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

[2] D. C. Frost, C. A. McDowell u. D. A. Vroom, J. chem. Physics 46, 4255 (1967); W. C. Price, ibid. 4, 539, 547 (1936).

[3] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure. Van Nostrand, New York 1950, Bd. I, S. 214.

[4] K. Watanabe, T. Nakayama u. J. Mottile, J. quantitative Spectroscopy radiative Transfer 2, 369 (1962); M. I. Al-Joboury u. D. W. Turner, J. chem. Soc. (London) 1964, 4434; M. J. S. Dewar u. S. D. Worley, J. chem. Physics 50, 654 (1969).

[5] A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949).

[6] G. A. Olah u. C. U. Pittnow, Advances phys. org. Chem. 4, 333 (1966).

[7] D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. (London) A 307, 15 (1968).

Chemilumineszenz bei der oxidativen Bildung von Triplett-Zuständen des Anthrasemichinon- und Anthrachinon-2-sulfonats

Von Joachim Stauff und Peter Bartolmes^[*]

Hydrochinone, die O_2 zu H_2O_2 reduzieren, emittieren dabei ein schwaches Licht, das mit einem empfindlichen Photodetektor registriert werden kann.

Ein solches Leuchten läßt sich indes auch beobachten, wenn etwa Anthrachinon-2-sulfonat an einer Pt-Kathode bei $pH = 12.5$ unter Argon zum Semichinon reduziert und so der Einwirkung von O_2 ausgesetzt wird. Obwohl aufgrund des Gleichgewichts $Q + HQ \rightleftharpoons 2 SQ$ (Q = Chinon, SQ = Semichinon, HQ = Hydrochinon) auch unter diesen Bedingungen HQ vorhanden ist, ist die mögliche Bildung von O_2 -Radikationen nach $SQ + O_2 \rightarrow O_2^-$ zunächst nicht auszuschließen.

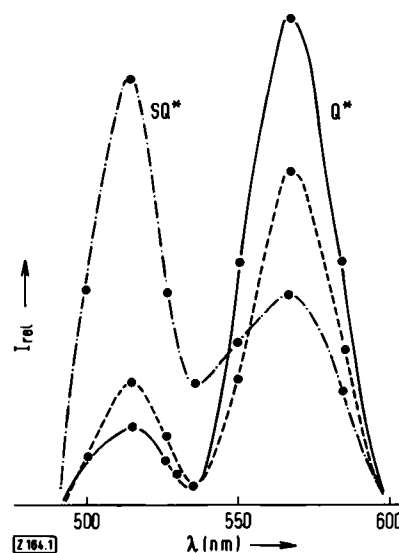


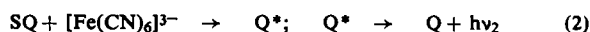
Abb. Chemilumineszenz-Spektren der Reaktionen Anthrasemichinon-2-sulfonat + Hexacyanoferrat(III) (—), Anthrachydrochinon-2-sulfonat + Hexacyanoferrat(III) (---) und Anthrachydrochinon-2-sulfonat + O_2 (---•---).

In einem solchen Falle könnte die Chemilumineszenz von Singulett-Sauerstoff herrühren^[1], der bei der Rekombination von aus O_2^- und H^+ entstehenden O_2H -Radikalen gebildet wird. Eine Chemilumineszenz gleicher Art tritt aber auch bei der Oxidation von HQ oder SQ mit $K_3[Fe(CN)_6]$ bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff (Ar-Atmosphäre) auf; die die Photonen aussendenden angeregten Zustände können daher nicht von Sauerstoff-Spezies, sondern müssen von den beteiligten organischen Molekülen stammen. Die Quantenausbeute dieser Reaktion beträgt $\approx 10^{-10}$ Einstein/mol. Die Reaktion ist insofern bemerkenswert, als sie zu den als Ausnahme angesehenen Fällen zu gehören scheint, wo Chemilumineszenz ohne Beteiligung von Sauerstoff oder Peroxiden erzeugt werden kann^[2].

Da die Oxidation mit Hexacyanoferrat(III) zwangsläufig nur in Einelektronenschritten vor sich gehen kann, läßt sich durch Veränderung des Verhältnisses $q = [Fe(CN)_6]^{3-}/$ Reduktans prüfen, welche von den Reaktionen



oder



für die Lichterzeugung infrage kommt. Es wurde gefunden, daß für HQ als Reduktans die maximale Leuchtintensität bei $q = 2$, für SQ hingegen bei $q = 1$ liegt; außerdem ist die Lichtausbeute im ersten Fall doppelt so groß wie im zweiten. Licht muß also sowohl von Reaktion (1) als auch von Reaktion (2) erzeugt werden. Dies kann nur so verstanden werden, daß jeweils bei Fortnahme eines Elektrons und Bildung einer $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe ein angeregter Zustand des Reaktionsprodukts entsteht, der seine Anregungsenergie teilweise als Licht abgibt. Aus SQ kann nur eine, aus HQ aber können zwei $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen entstehen und somit auch die doppelte Anzahl Lichtemissionsprozesse initiiert werden.

Eine Bestätigung dieser Vorstellung erbrachte die Aufnahme des ungefähren Verlaufs der Emissionspektren mit Kantenfiltern. Wie die Abbildung zeigt, werden sowohl bei der HQ- als auch der SQ-Oxidation mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ oder O_2 immer zwei Banden beobachtet, die auf die Emission von SQ^* und Q^* zurückgehen sollten. Wegen des Gleichgewichts zwischen HQ, Q und SQ müssen immer beide Reaktionen (1) und (2) ablaufen; es war aber zu erwarten, daß je nach Ausgangssubstanz die eine oder die andere Bande stärker hervortreten sollte, je nachdem sie SQ^* oder Q^* entspricht. Tatsächlich ist für HQ als Ausgangssubstanz die Bande bei 515 nm stärker, was sich für SQ ins Gegenteil verkehrt. Die Bande 515 nm wird daher dem angeregten Semichinon und die Bande bei 568 nm dem angeregten Chinon zugeschrieben. Diese Zuordnung ist im Einklang mit den Überlegungen, daß die Reaktion (1) als Reaktion zwischen zwei- und dreifach geladenen Anionen langsamer verlaufen muß als Reaktion (2) zwischen ein- und dreifach geladenen und daß daher die Intensität der Chinon-Bande größer sein muß als die der Semichinon-Bande. Zudem ist beim Spektrum der Reaktion $\text{HQ} + \text{O}_2$ die 515 nm-Bande genau doppelt so stark wie die 568 nm-Bande. Da die Reaktionsgeschwindigkeit von O_2 mit HQ wegen dessen zwei $-\text{O}^-$ -Gruppen statistisch gesehen genau doppelt so groß sein muß wie die von O_2 mit SQ mit einer $-\text{O}^-$ -Gruppe, ist auch für das Intensitätsverhältnis der Emissionsbanden gleiches zu erwarten.

Da die Singulett-Zustände des Anthrachinonsulfonats bei 260 ($\pi \rightarrow \pi^*$) und 320 nm ($n \rightarrow \pi^*$) liegen, kann es sich bei den Zuständen von SQ^* und Q^* nur um Triplett-Zustände handeln. Das bedeutet, daß bei der Fortnahme eines Elektrons aus einer $\text{C}=\text{O}$ -Gruppierung sich nicht sofort der bindende π -Zustand der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe, sondern der antibindende π^* -Zustand einstellt. Wegen des zu seiner Bildung wesentlich geringeren Energieaufwands (49 gegenüber 88 kcal/mol) sollte der erst in einem zweiten Schritt in den Singulett-Grundzustand übergeht und dabei seine Energie zu einem sehr geringen Teil als Licht ausstrahlt.

Eingegangen am 30. Januar 1970 [Z 164]

[*] Prof. Dr. J. Stauff und Dipl.-Chem. P. Bartolmes
Institut für Physikalische Biochemie und Kolloidchemie
der Universität
6 Frankfurt/M. 1, Robert-Mayer-Straße 11

[1] J. Stauff u. F. Nimmerfall, Z. Naturforsch. 24b, 852 (1969).

[2] K. D. Gundermann: Chemilumineszenz organischer Verbindungen. Springer, Berlin 1968.

Ionisationsisomerie bei Sulfinato-Komplexen von Übergangsmetallen

Von Ekkehard Lindner und Günter Vitzthum[*]

Sulfinato-Komplexe eignen sich besonders gut als Modellsubstanzen zum Nachweis von Isomerieerscheinungen: Neben Stereo-^[1] und Bindungsisomeren^[2] beobachteten wir jetzt erstmals auch Ionisationsisomere.

Bei der Einwirkung des potentiell zweizähligen Liganden Äthylendiamin (= en) auf den Sulfinato-*O,O'*-Komplex ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$)₂Mn(OH₂)₂^[3] in Äthanol entsteht bei Raumtemperatur in ca. 70-proz. Ausbeute die Ionenverbindung $[p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Mn en}]_2[p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2]$ (1), welche im gleichen Solvens Leitfähigkeit zeigt, und deren Kation sich als $[p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Mn en}]_2[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (2) charakterisieren läßt.

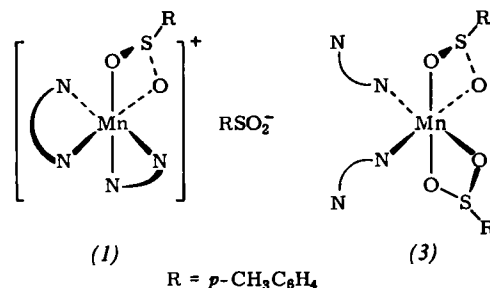
Bei mehrmaligem Umfällen aus Äthanol mit Tetrahydrofuran wandelt sich die metastabile Verbindung (1) irreversibel in das unpolare, in allen organischen Solventien unlösliche Isomer ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$)₂Mn en (3) um. Die Zusammensetzung und Struktur der fast farblosen Sulfinato-*O,O'*-Derivate (1)–(3) geht aus der vollständigen Elementaranalyse sowie den Elektronen- und IR-Spektren, welche auf eine pseudooktaedrische Umgebung des Mn^{2+} -Ions hinweisen (vgl. Tabelle), hervor.

In allen Fällen ist der koordinierte $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$ -Ligand über beide Sauerstoffatome an das Zentralion gebunden (*O,O'*-Typ)^[4].

Tabelle. SO_2 -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Komplexe (1)–(3) und von $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Na}$ (4).

	$\nu_s(\text{SO}_2)$	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$
(1)	979 st	1027 sst (Anion) 1009 sst
(2)	970 sst	1000 sst, b
(3)	977 st	1012 sst
(4)	979 m	1027 m

Im IR-Spektrum von (1) treten zusätzlich die SO_2 -Valenzschwingungen des Anions $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2^-$ (vgl. das Spektrum von (4)) auf, die im Spektrum von (2) verschwunden sind. Damit fungiert Äthylendiamin in (1) und (2) zweizählig, in (3) hingegen nur einzählig.



Eine bei (3) mögliche Stereoisomerie (*cis*, *trans*) läßt sich aufgrund der zu geringen Frequenzaufspaltung von $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ und $\nu_s(\text{SO}_2)$ nicht feststellen.

Eingegangen am 6. Februar 1970 [Z 166]

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner und Dr. G. Vitzthum
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen, Fahrstraße 17

[1] E. Lindner u. I.-P. Lorenz, unveröffentlicht.

[2] E. Lindner, G. Vitzthum, D. Langner u. I.-P. Lorenz, Angew. Chem. 82, 133 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 160 (1970).

[3] E. Lindner u. G. Vitzthum, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[4] E. Lindner u. G. Vitzthum, Chem. Ber. 102, 4053, 4062 (1969).

Geometrie des Übergangszustandes bei polaren Cycloadditionen^[1] [**]

Von Richard R. Schmidt und Rudolf Machat[*]

Die spezifische *cis*-Addition der Amidomethylum-Ionen (1) an Olefine^[2] ist Voraussetzung, aber kein Beweis für einen Synchronprozeß^[3]. Polare Cycloadditionen verlaufen jedoch möglicherweise zweistufig, auch wenn Orbitalsymme-