

terhin wurden die Valenzbänder in LiF, BeO, BN und Graphit untersucht und die Meßergebnisse mit röntgen-spektroskopischen Daten verglichen^[11]; siehe Abbildung 20.

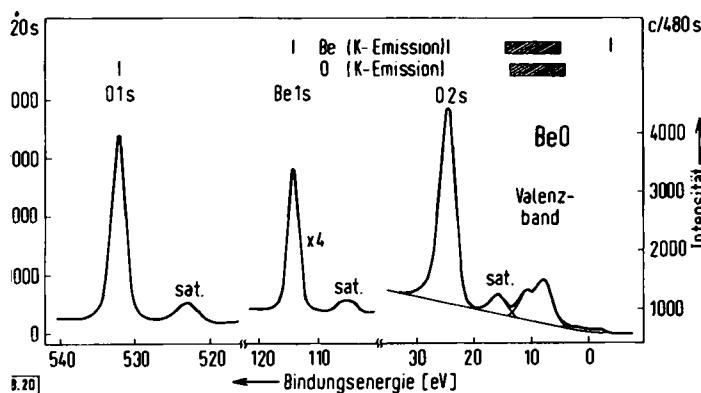


Abb. 20. ESCA-Spektrum von BeO, $MgK\alpha$ -angeregt. Dieses Spektrum bildet sowohl die inneren Elektronenniveaus als auch die Valenzbänder des Oxids ab. Einen Vergleich mit Röntgen-Emissionsdaten findet man im oberen Teil der Abbildung.

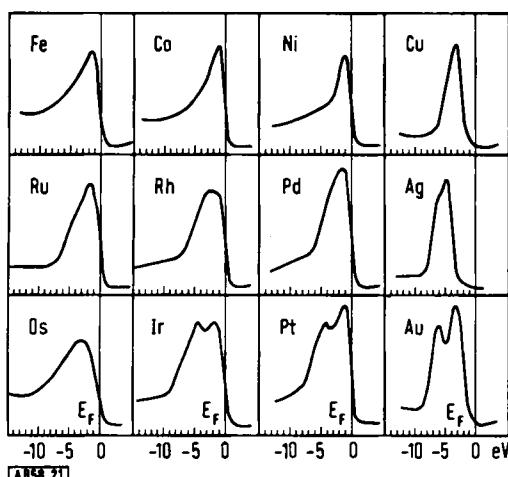


Abb. 21. Bandenspektren von Übergangsmetallen der ersten, zweiten und dritten Serie.

Wir haben auch die Valenzbänder in Übergangsmetallen und anderen Festkörpern studiert^[1, 12]. Abbildung 21 zeigt Elektronenspektren aus den Valenzbändern von zwölf Übergangsmetallen. Nach gewissen Korrekturen vermitteln diese ESCA-Spektren eine sehr gute Beschreibung der Energieverteilung in den Bändern.

Es ist mir eine Freude, Herrn Professor Kai Siegbahn und allen übrigen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe in Uppsala für die gemeinsame Arbeit zu danken, die zu den hier zusammengestellten Ergebnissen geführt hat. Schließlich möchte ich auch Herrn Dr. Gunnar Söderström, Karlstad, und Herrn Dipl.-Phys. Klaus Thimm, Bonn, für ihre wertvolle Hilfe bei der Übersetzung des Manuskripts ins Deutsche danken.

Eingegangen am 28. Oktober 1970 [A 858]

[1] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren u. B. Lindberg: „ESCA; Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy“, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, Vol. 20 (1967).

[2] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Hedén, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne u. Y. Baer: ESCA Applied to Free Molecules. North-Holland, Amsterdam 1969.

[3] U. Gelius, P. F. Hedén, J. Hedman, B. J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling u. K. Siegbahn, Physica Scripta 2, 70 (1970).

[4] B. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling u. K. Siegbahn, Physica Scripta 1, 286 (1970).

[5] G. Axelson, K. Hamrin, A. Fahlman, C. Nordling u. B. J. Lindberg, Spectrochim. Acta 23, 2015 (1967).

[6] L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman u. C. Nordling, J. Phys. Chem. Solids 30, 1835 (1969).

[7] K. Hamrin, C. Nordling u. L. Kihlborg, Ann. Acad. Reg. Sci. Upsaliensis 14 (1970).

[8] C. D. Cook, K. Y. Wan, U. Gelius, K. Hamrin, G. Johansson, E. Olson, H. Siegbahn, C. Nordling u. K. Siegbahn, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1904 (1971).

[9] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn u. E. Olson, Physica Scripta 1, 272 (1970).

[10] Y. Baer, P. F. Hedén, J. Hedman, M. Klasson u. C. Nordling, Solid State Commun. 8, 1479 (1970).

[11] K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nordling u. K. Siegbahn, Physica Scripta 1, 277 (1970).

[12] Y. Baer, P. F. Hedén, M. Klasson, C. Nordling u. K. Siegbahn, Physica Scripta 1, 55 (1970).

ZUSCHRIFTEN

Synthese neuer Diazepinone^[**]

Von Camille-Georges Wermuth und Jean-Jacques Koenig^[†]

Bei Untersuchungen über pharmakologisch aktive Diazo-heterocyclen^[1, 2] fanden wir eine einfache Synthese der Tetrahydro-diazepinone (1) durch Einwirkung von Hydrazin auf δ -Ketosäuren.

[†] Prof. Dr. C. G. Wermuth und Dr. J. J. Koenig

Laboratoire de Chimie Organique – U. E. R. de Sciences Pharmaceutique
3, Rue de l'Argonne
F-67 Strasbourg (Frankreich)

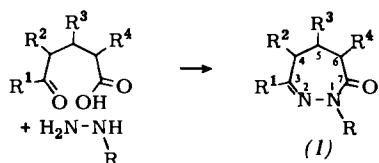
[**] Die Diazepinone (1) könnten auch als 5,6-Dihydro-4H-1,2-diazepin-7(1H)-one bis jetzt nicht synthetisiert worden. Bekannt sind je ein Beispiel eines Hexahydro-^[3] und eines Dihydro-Derivates^[4] sowie einige Analoga aus der Reihe der Benzodiazepine^[5].

Unseres Wissens sind diese 5,6-Dihydro-4H-1,2-diazepin-7(1H)-one bis jetzt nicht synthetisiert worden. Bekannt sind je ein Beispiel eines Hexahydro-^[3] und eines Dihydro-Derivates^[4] sowie einige Analoga aus der Reihe der Benzodiazepine^[5].

Die Cyclisierung ist allgemein anwendbar (siehe Tabelle), doch müssen die freien δ -Ketosäuren und nicht die Ester eingesetzt werden. Die Reaktion von unsubstituiertem Hydrazin mit δ -Ketosäuren, die als R^1 und R^2 aliphatische Reste enthalten, führt zu einem untrennbaren Gemisch.

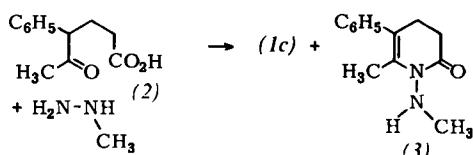
Die Cyclisierung der 4-Phenyl-5-oxo-hexansäure (2) mit Methylhydrazin ergibt erwartungsgemäß das Diazepinon (1c); als Nebenprodukt bildet sich das isomere 3,4-Dihydro-5-phenyl-6-methyl-1-methylamino-2-pyridon (3)

$(1c):(3)=4:1$. Diese Nebenreaktion lässt sich durch die Labilität des benzylischen Wasserstoffs in (2) erklären.



(1)	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R	Ausb. (%)	Fp (°C)
a	C ₆ H ₅	H	H	H	H	43	157 (C ₆ H ₆)
b	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	62	89 (Hexan)
c	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	32	55 (Pentan)
d	C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	H	61	161 (C ₆ H ₆)
e	2-Thienyl	H	H	H	CH ₃	76	108 (AcOC ₂ H ₅ , + Hexan)

Die Struktur der Produkte (1) ergibt sich eindeutig aus ihren spektralen und analytischen Daten. So beobachtet man bei (1a) eine Massenlinie bei m/e=188. UV (C₂H₅OH): 249 nm ($\epsilon=10000$) und 292 nm (7900); IR (CHCl₃): 3400 cm⁻¹ (N—H), 1655 cm⁻¹ (C=O), 1600 und 1580 cm⁻¹ (C=N und C=C); NMR (CDCl₃): $\delta=2.4$ (4H) für —CH₂—CH₂—CO, 2.99 (2H) für CH₂, 7.3 (3H) und 7.5 (2H) für C₆H₅, 8.83 (1H) für NH (verschwindet mit D₂O).



(3) lässt sich NMR-spektroskopisch auf einfache Weise durch die Abwesenheit des Benzyl-Protons ($\delta=4.2$ ppm) und das Vorhandensein eines NH-Protons ($\delta=5.1$ ppm, austauschbar mit D₂O) vom isomeren (1c) unterscheiden.

Arbeitsvorschrift:

In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 0.1 mol δ -Ketosäure in 500 ml Xylol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann mit 0.11 mol des Hydrazins versetzt. Man erhitzt weitere 4–5 Std. unter Rückfluß und destilliert schließlich das Wasser als Xylol/H₂O-Azeotrop ab. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die Chloroformphase wird zweimal mit 10-proz. KHCO₃-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Destillation, Umkristallisieren oder Chromatographie gereinigt.

Eingegangen am 4. Oktober 1971 [Z 536]

- [1] C. G. Wermuth, G. Leclerc u. J. Schreiber, Chim. Therap. 1971, 109.
- [2] C. G. Wermuth u. M. Flammang, Tetrahedron Lett. 1971, 4293.
- [3] S. Hünig, L. Geldern u. E. Lücke, Rev. Chim. Acad. Rep. Populaire Roumaine 7, 935 (1962).
- [4] M. Franck-Neumann u. G. Leclerc, Tetrahedron Lett. 1969, 1063.
- [5] J. O. Halford, R. W. Raiford u. B. Weissmann, J. Org. Chem. 26, 1898 (1961).

Polarographische Reduktion von Sauerstoff in Gegenwart von Phthalocyanin-Komplexen

Von Werner Beyer und Ferdinand v. Sturm^[*]

Während die beschleunigende Wirkung von Phthalocyaninen auf Oxidationsprozesse schon seit langem bekannt ist^[1, 2], hat man ihre Anwendbarkeit als Katalysatoren elektrochemischer Reaktionen in Brennstoffzellen erst in neuerer Zeit entdeckt^[3–6]. Der Mechanismus des katalytischen Eingriffs in die Elektrodenreaktion ist bisher jedoch unbekannt.

Da sich die polarographische Reduktion von O₂ an Quecksilber-Elektroden in zwei deutlich voneinander getrennten Stufen vollzieht, sollte der Angriffspunkt des Katalysators Phthalocyanin bestimmt werden können, wenn es gelingt, die schwerlösliche Verbindung in eine der Polarographie zugängliche, möglichst wasserähnliche Lösung zu bringen.

Tatsächlich wurde eine ausreichende Löslichkeit in alkalischer Alkohol gefunden. Die im folgenden beschriebenen Messungen beziehen sich im wesentlichen auf eine 0.1 M methanolische LiOH-Lösung als Grundeletrolyt mit Zusätzen von monomeren Phthalocyaninen.

Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, greift der Katalysator schon bei der ersten Stufe des Gleichspannungspolarogramms ein, die der Reduktion von O₂ zu H₂O₂ zugeordnet ist. Bei kleiner Katalysatorkonzentration (im Bereich von 10⁻⁷ bis 10⁻⁴ M) ist ein ausgeprägtes Maximum beobachtbar. Erst bei einer Konzentration von mehr als 5·10⁻⁴ M wird das Stromminimum unterdrückt; die 4-Elektronen-Reduktion des O₂ geschieht dann in einer polarographischen Stufe – im Unterschied zu den Einwirkungen von Hämin, Hämoglobin und Fe³⁺^[7] (vgl. Abb. 1, i). Den katalytischen Effekt zeigen die Komplexe mit Fe, Pt, Mn und Ni als Zentralatom, nicht hingegen diejenigen mit Li, Mg, Zn, VO, Co, Ag sowie das metallfreie Phthalocyanin. Die Wirksamkeit fällt in der genannten Reihe ab, wobei sich der Fe-Komplex durch die höchste Aktivität auszeichnet.

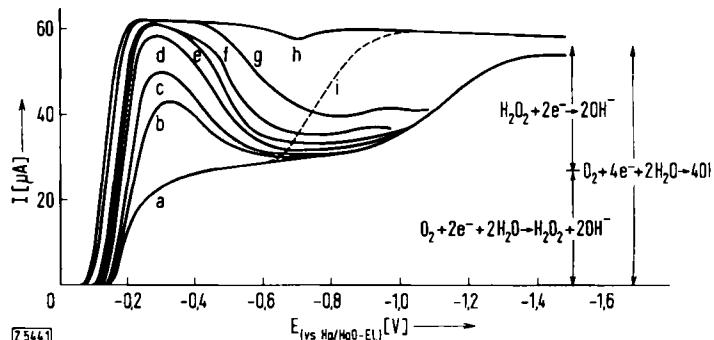


Abb. 1. Polarographische Strom-Spannungskurven der Sauerstoffreduktion in Gegenwart des Eisen(III)-Phthalocyanin-Komplexes (0.1 M LiOH in Methanol, luftgesättigt, 25°C).

Fe^{III}-pc-Konzentration: 0 (a), 2.5·10⁻⁷ M (b), 5.0·10⁻⁷ M (c), 2.5·10⁻⁶ M (d), 5.0·10⁻⁶ M (e), 9.5·10⁻⁶ M (f), 5·10⁻⁵ M (g), 5·10⁻⁴ M (h); Fe³⁺-Konzentration: 10⁻³ M (i).

Das kürzlich als Elektrokatalysator beschriebene Co-Tetraazaannulen^[8] erhöht lediglich die Steilheit der ersten polarographischen Stufe. Fe-Tetraazaannulen (für die Herstellung danken wir Herrn Dr. Todt) ist jedoch in seiner Aktivität dem Fe-Phthalocyanin vergleichbar.

[*] Dr. F. v. Sturm und Dipl.-Chem. W. Beyer
Forschungslaboratorien der Siemens AG
852 Erlangen 2, Postfach 325