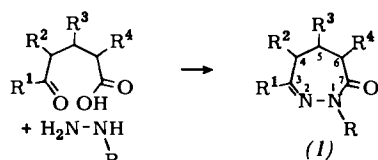
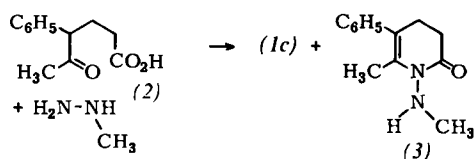


[(1c):(3)=4:1]. Diese Nebenreaktion läßt sich durch die Labilität des benzylichen Wasserstoffs in (2) erklären.



(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 Massenslinie 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 aliphatischem Alkohol gefunden. Die im folgenden beschriebenen Messungen beziehen sich im wesentlichen auf eine 0.1 M methanolische LiOH-Lösung als Grundelektrolyt 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 Häm, 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.

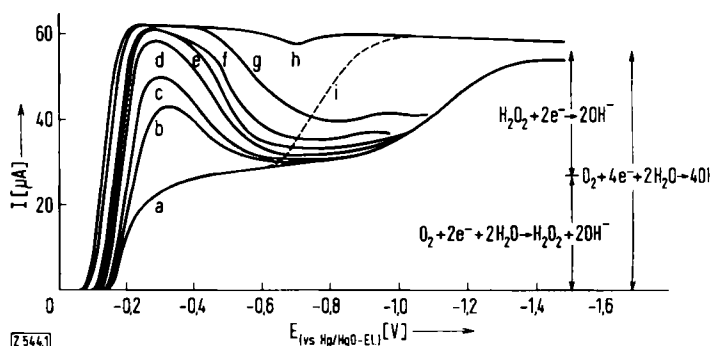


Abb. 1. Polarographische Strom-Spannungskurven der Sauerstoffreduktion in Gegenwart des Eisen(III)-Phthalocyanin-Komplexes (0.1 M LiOH in Methanol, luftgesättigt, 25°C). Fe^{III}pc-Konzentration: 0 (a), 2.5 · 10⁻⁷ M (b), 5.0 · 10⁻⁷ M (c), 2.5 · 10⁻⁶ M (d), 5.0 · 10⁻⁶ M (e), 9.5 · 10⁻⁶ M (f), 5 · 10⁻⁵ 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.

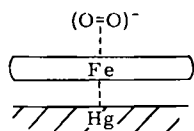
[*] Dr. F. v. Sturm und Dipl.-Chem. W. Beyer
Forschungslaboratorien der Siemens AG
852 Erlangen 2, Postfach 325

Die Ursache des Stromminimums nach der katalytischen Überhöhung (siehe Abb. 1, b bis g) wurde zunächst in einer inhibierenden Adsorption gesucht. Es konnten aber weder durch Elektrokapillarkurven noch durch tensammetrische Untersuchungen Adsorptions-Desorptionsprozesse im Spannungsbereich des Minimums gefunden werden.

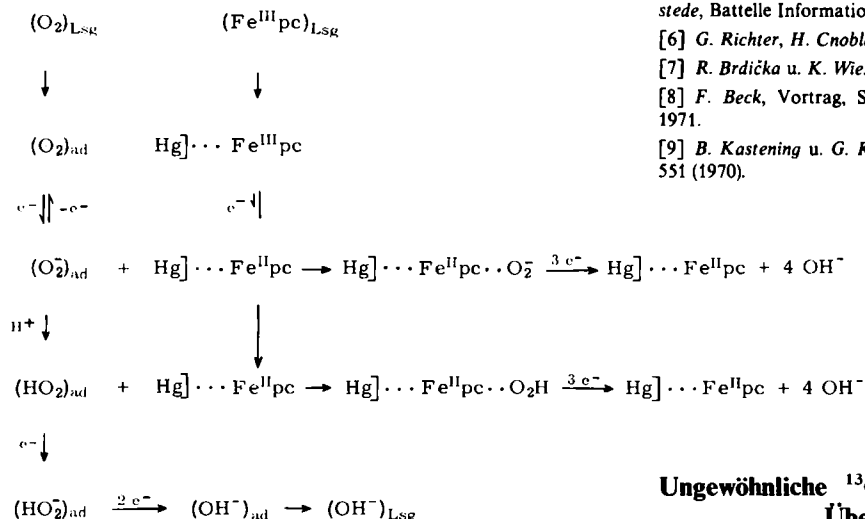
Bei allen untersuchten Verbindungen waren zwei Bedingungen zu erfüllen, bevor eine katalytische Reaktion ablief:

1. mußte das Zentralatom in der niederen Wertigkeitsstufe vorliegen (eventuell durch eine vorgelagerte elektrochemische Reduktion);
2. mußte die Aufnahme des ersten Elektrons durch das Sauerstoff-Molekül unter Bildung des Hyperoxid-Ions O_2^- bereits erfolgt sein.

Es wird daher angenommen, daß der Katalysator erst mit dem „anreduzierten“ Sauerstoff, dem O_2^- , den Komplex bildet, der den schnellen Elektronenaustausch begünstigt. Das Oxidans bleibt bis zur vollständigen Umsetzung über das gleiche Komplexmolekül mit der Elektrodenoberfläche verbunden.



Der Stromabfall nach Erreichen des Strommaximums verläuft parallel mit der Aufnahme des zweiten Elektrons im unkatalysierten Prozeß. Dieses Wegfangen des O_2^- -Ions oder des protonierten HO_2^- -Radikals mit negativer werdendem Potential in der konkurrierenden Elektrodenreaktion entzieht dem katalytischen Prozeß das Ausgangsprodukt. Die Vorstellung vom gesamten Reaktionsablauf ist im folgenden Schema wiedergegeben:



In wässriger Lösung ist das Produkt der ersten Elektronenaufnahme nur durch Inhibierung der nachgelagerten Protonierung (z. B. durch Triphenylphosphanoxid) und damit der Aufnahme des zweiten Elektrons zu stabilisieren^[9]. Im methanolischen Elektrolyten lassen sich beide Teilschritte mit Hilfe der „Square-Wave“-Polarographie auch ohne Inhibitor trennen (siehe Abbildung 2).

Der erste Teilschritt ist schnell und verursacht eine spitze Welle im Square-Wave-Polarogramm bei -0.175 V. Das

zweite Elektron kann erst nach Ablauf der gehemmten Reaktion der Protonierung des Hyperoxid-Ions aufgenommen werden; das Square-Wave-Polarogramm zeigt hier eine flache Welle bei -0.36 V. Durch Zugabe von Wasser läßt sich die zweite Welle in die erste hineinverschieben, was auf die Beschleunigung der HO_2^- -Bildung hinweist.

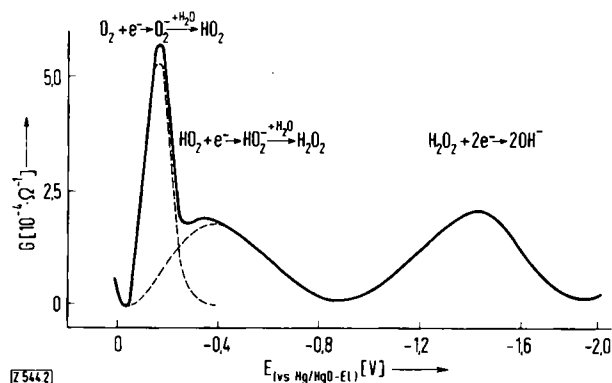


Abb. 2. Square-Wave-Polarogramm der Sauerstoffreduktion (0.1 M LiOH in Methanol, luftgesättigt, 25°C ; Rechteckspannungsamplitude 2 mV).

Zugabe von CN^- -Ionen ($>10^{-6}$ M) zur Lösung bewirkt eine Inaktivierung des Eisen-Phthalocyanin-Komplexes. Diese Vergiftung kann im Bild des Brückenkomplexes als Verdrängung von O_2^- durch CN^- aus der sechsten Koordinationsstelle verstanden werden.

Eingegangen am 9. September 1971 [Z 544]

- [1] A. H. Cook, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1761 (1938).
- [2] H. Kropf, Liebigs Ann. Chem. 637, 73 (1960).
- [3] R. Jasinski, J. Electrochem. Soc. 112, 526 (1965).
- [4] H. Jahnke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 1053 (1968).
- [5] H. Alt, H. Binder, G. Klempert, A. Köhling, W. Lindner u. G. Sandstede, Battelle Information 11, 64 (1971).
- [6] G. Richter, H. Knobloch u. H. J. Henkel, US-Pat. 3585079 (1971).
- [7] R. Brdička u. K. Wiesner, Naturwissenschaften 31, 247 (1943).
- [8] F. Beck, Vortrag, Symp. Angew. Elektrochem. Wien, Februar 1971.
- [9] B. Kastening u. G. Kazemifard, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 551 (1970).

Ungewöhnliche ^{13}C -Chemische Verschiebungen an Übergangsmetall-Carben-Komplexen

Von Cornelius G. Kreiter und Victor Formáček^[*]

Um unsere Kenntnis der Bindungsverhältnisse in Übergangsmetall-Carben-Komplexen^[1] zu vervollständigen, ha-

[*] Priv.-Doz. Dr. C. G. Kreiter
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21
Dr. V. Formáček
Bruker-Physik AG
7501 Karlsruhe-Forchheim