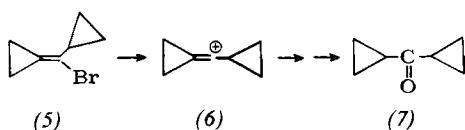


durch die Solvolysegeschwindigkeiten von (5) und die Produktanalyse gezeigt wird.



Die Solvolysekinetik von (5) wurde in 50- und 80-proz. Äthanol bei mehreren Temperaturen und pH-Werten bestimmt (Tabelle 1)^[6]. Bei den Solvolysen entstand als Hauptprodukt (>80%) Dicyclopropylketon (7).

Zur Darstellung von (1-Brom-1-cyclopropylmethylen)-cyclopropan (5) wurde (1-Brommethylene)cyclopropan (8a)^[5] mit Cyclopropylmagnesiumbromid in THF in Gegenwart von FeCl_3 ^[8] zum Kohlenwasserstoff (9) gekuppelt und dieser in Pentan bei -70°C bromiert. Das dabei entstehende Dibromid (10) wurde ohne weitere Reinigung mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid zu (5) umgesetzt, das durch präparative Gaschromatographie isoliert wurde. NMR (CCl_4): $\tau = 8.30$ (1H/m, tert. H), 8.72 (4H/AA'BB', Methylenyclopropan-Ringprotonen); 9.12 (4H/m, Cyclopropylprotonen); IR (Film): 1760 cm^{-1} (Exomethylenyclopropan-Doppelbindung); Massenspektrum: $m/e = 172, 174$.

Eingegangen am 13. Dezember 1972 [Z 781]

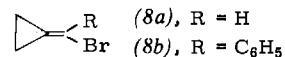
Tabelle 1. Solvolysegeschwindigkeit von (5) in wässrigem Äthanol.

Äthanol-Konz. [%]	T [$^\circ\text{C}$]	pH	$10^3 k [\text{s}^{-1}]$	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal mol $^{-1}$ grad $^{-1}$]
50	29.90 ± 0.21	6.50	0.232 ± 0.002	20.0	-7.1
	48.76 ± 0.12	6.50	1.82 ± 0.03		
	67.30 ± 0.05	6.50	9.94 ± 0.02		
	67.35 ± 0.08	8.00	10.3 ± 0.04		
	67.34 ± 0.08	9.30	11.0 ± 0.007		
	100.0 [a]		146		
80	48.80 ± 0.10	6.50	0.0619 ± 0.0003	21.0	-10.7
	74.41 ± 0.14	6.50	0.744 ± 0.008		

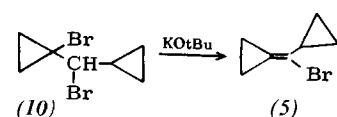
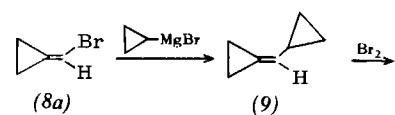
[a] Extrapoliert.

Die in Tabelle 1 angegebenen Daten zeigen eindeutig, daß (5) nach einem S_N1 -Mechanismus solvolytiert und damit das intermediäre Vinylkation (6) einschließt: (5) reagiert schneller in einem Lösungsmittel höherer Ionisierungsstärke; der Winstein-Grunwald-m-Wert^[7] von 0.89 (ermittelt aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei 48.80 und 48.76°C) ist einer der höchsten, die bisher für Solvolysereaktionen von Vinylhalogeniden gefunden worden sind^[2].

Der zusätzliche besondere Stabilisierungseffekt des Cyclopropanrings in (6) geht aus einem Vergleich der relativen Solvolysegeschwindigkeit von (5) mit denen der Vinylbromide (8a) und (8b) hervor (80-proz. Äthanol, 100°C ^[1, 5]): (8a) $k_{\text{rel}} = 1$; (8b) $k_{\text{rel}} = 3.6 \times 10^3$; (5) $k_{\text{rel}} = 1.51 \times 10^5$.



Die hohe Stabilität von (6) zeigt sich auch darin, daß es praktisch keine Tendenz zur Umlagerung besitzt. Während die Solvolyse von (8a) ausschließlich das umgelagerte Cyclobutanon ergibt^[5], entsteht hier als Hauptprodukt Dicyclopropylketon (7).



[1] Vinylkationen, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: J.-L. Derocque, F.-B. Sundermann, N. Youssif u. M. Hanack, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] M. Hanack, Accounts Chem. Res. 3, 209 (1970); G. Modena u. U. Tonellato, Advan. Phys. Org. Chem. 9, 185 (1971).

[3] M. Hanack u. T. Bäbler, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2117 (1969).

[4] S. A. Sherrod u. R. G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2115 (1969).

[5] T. Bäbler u. M. Hanack, Tetrahedron Lett. 1971, 2171.

[6] Vgl. H.-J. Schneider, H. Schneider-Bernlöhr u. M. Hanack, Liebigs Ann. Chem. 722, 234 (1969).

[7] A. H. Fainberg u. S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2770 (1956).

[8] M. Tamura u. J. Kochi, Synthesis 1971, 303.

4-Substituierte Chinuclidiniumperchlorate als Modelle zur Bestimmung polarer Substituenteneinflüsse

Von Cyril A. Grob, Werner Simon und Dieter Treffert^[*]

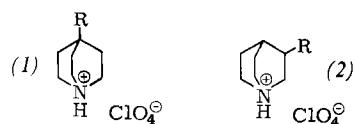
Ihre Struktur und hohen Symmetrie eignen sich 4-substituierte Chinuclidine besonders gut zur quantitativen Erfassung polarer Substituenteneffekte mit pK_a -Messungen^[1, 2]. Nachdem diese Verbindungsklasse wesentlich leichter zugänglich geworden ist^[3], können Messungen auf breiterer Basis durchgeführt werden. In Tabelle 1 sind pK_a -Werte einiger 4-substituierter Chinuclidiniumperchlorate (1) und, zum Vergleich, 3-substituierter Analoga (2)^[4] aufgeführt.

Die Zahlen lassen folgendes erkennen:

a) Der pK_a -Bereich der gemessenen Salze (1) der 4-Reihe ist groß und umfaßt drei pK_a -Einheiten.

[*] Prof. Dr. C. A. Grob, W. Simon und D. Treffert
Institut für Organische Chemie der Universität
CH-4056 Basel, St.-Johanns-Ring 19 (Schweiz)

Tabelle 1. pK_a -Werte von 4- und 3-substituierten Chinuclidiniumperchloraten (1) bzw. (2) in Wasser bei 25°C. Mittlere Abweichung vom Mittelwert $\pm 0.3\%$.



R	(1) pK_a	(2) pK_a
$C(CH_3)_3$	11.07	11.02
$CH(CH_3)_2$	11.02	—
H	10.96	10.96
C_2H_5	10.95	10.94
CH_3	10.88	10.91
$COCH_3$	9.45	9.67
$COOC_2H_5$	9.44	9.40
CN	8.07	7.81

b) Die Unterschiede der pK_a -Werte der Alkylderivate sind zwar klein, aber signifikant, und zwar sowohl in der 4- als auch in der 3-Reihe (2). Der elektronenstoßende +I-Effekt nimmt in der erwarteten Reihenfolge $CH_3 < C_2H_5 < (CH_3)_2CH < (CH_3)_3C$ zu.

c) In 4- und in 3-Stellung ist die Methylgruppe elektronenziehend relativ zu Wasserstoff. Innerhalb der Fehlergrenze verhält sich die Äthylgruppe wie Wasserstoff.

d) Der Umstand, daß die Acetylgruppe in 4-Stellung stärker elektronenziehend wirkt als in 3-Stellung, bestätigt die Überlegenheit des Feldmodells des induktiven Effektes^[5, 6]. Offenbar sind der direkte Abstand und die Orienta-

tion des Substituenten-Dipols zum Stickstoffatom ausschlaggebend und nicht die Kettenlänge.

Zwischen 15 und 35°C sind die Unterschiede der pK_a -Werte von Chinuclidiniumperchlorat und dessen 4-Methyl- und 4-Isopropyl derivat nahezu konstant. Der Beitrag des 4-Substituenten zur freien Dissoziationsenthalpie erfolgt somit über das Enthalpieglied^[7].

Die pK_a -Werte der 4-substituierten Chinuclidiniumperchlorate (1) ergeben eine lineare Korrelation mit den polaren Substituentenkonstanten σ^* von Taft^[8] (Korrelationskoeffizient $r=0.9978$), sofern man Wasserstoff ausnimmt. Die Sonderstellung des Wasserstoffs (vgl. c) ist unklar. Es ist daher ratsam, eine der Hammett-Gleichung analoge lineare Freie-Energie-Beziehung der Form

$$pK_a^{(CH_3)} - pK_a^{(R)} = \rho\sigma$$

auf den pK_a -Wert von 4-Methylchinuclidiniumperchlorat zu beziehen.

Eingegangen am 6. Dezember 1972 [Z 779]

[1] Vgl. Dissertation W. D. Treffert, Universität Basel 1969.

[2] J. Palaček u. J. Hlavatý, Z. Chem. 9, 428 (1969).

[3] W. Eckardt, C. A. Grob u. W. D. Treffert, Helv. Chim. Acta 55, 2432 (1972); C. A. Grob, W. Simon u. W. D. Treffert, ibid. 55, 2439 (1972).

[4] C. A. Grob u. J. Zergényi, Helv. Chim. Acta 46, 2658 (1963).

[5] C. A. Grob, E. Renk u. A. Kaiser, Chem. Ind. (London) 1955, 1223.

[6] L. M. Stock, J. Chem. Educ. 49, 400 (1972).

[7] G. V. Calder u. T. J. Barton, J. Chem. Educ. 48, 338 (1971).

[8] R. W. Taft in M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1956, S. 556.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Reaktionskinetische Untersuchungen an anodisch erzeugten Oxidschichten auf Niob und Tantal

Von K. E. Heusler^[1]

Auf Niob und Tantal lassen sich durch anodische Oxidation in Elektrolytlösungen porene Oxidschichten mit gleichmäßiger Dicke zwischen etwa 50 Å und 0.5 µm erzeugen. Das Oxidgitter ist stark gestört und hat die Zusammensetzung $M_2O_{5(1-x)}$. Der Sauerstoffunderschub beruht auf Sauerstoffleerstellen, deren Konzentration einige Prozent der vorhandenen Sauerstoffplätze erreichen kann.

Die Leerstellenkonzentration wird durch Auflösung von Sauerstoff in der Metallunterlage erhöht und durch Reaktion der Leerstellen mit Sauerstoff aus der Atmosphäre erniedrigt. Unterhalb 400°C ändern sich dabei die Dicke der Schicht und die Kristallinität nicht.

Zur Untersuchung dieser Reaktionen wurde ausgenutzt, daß die anodisch erzeugten Oxide auf Niob und Tantal

[*] Prof. Dr. K. E. Heusler
Selbständige Abteilung Korrosion der
Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Robert-Koch-Straße 42
und Sonderforschungsbereich 126 Göttingen-Clausthal

Störstellenhalbleiter^[1, 2] sind, deren Elektronenleitfähigkeit ein Maß für die Konzentration der Sauerstoffleerstellen ist. Die Elektronenleitfähigkeit der Oxidschichten auf Niob steigt bei jeweils konstanter Meßtemperatur nach mehrstündigem Erwärmten auf Temperaturen zwischen 100 und 250°C um bis zu neun Zehnerpotenzen an. Dieser Effekt ist nur zum Teil auf die Erhöhung der Leerstellenkonzentration zurückzuführen; der andere Teil beruht auf der Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Elektronenleitfähigkeit mit wachsender Leerstellenkonzentration. In gewissen Bereichen bleibt diese Aktivierungsenergie jedoch konstant. Dort zeigen die Messungen, daß die Leerstellenkonzentration im Oxid mit konstanter Geschwindigkeit ansteigt. Geschwindigkeitsbestimmend ist dabei die Phasengrenzreaktion des Durchtritts von Sauerstoff aus dem Oxid in das Niob^[3].

Die Reaktion der Sauerstoffleerstellen im Nioboxid mit Sauerstoff wird ebenfalls durch die Phasengrenzreaktion bestimmt. Die Geschwindigkeit ist proportional dem Sauerstoffdruck und proportional dem Quadrat der Leerstellenkonzentration. Es wird als Mechanismus vorgeschlagen, daß in einem ersten, schnellen Schritt ein Sauerstoffmolekül eine Leerstelle an der Oberfläche besetzt und