

*trans* ethyl 4,4-dimethyl-2-pentenoate, exhibits a doublet for the  $\alpha$ - and  $\beta$ -hydrogens, respectively, at 5.56 and 6.75  $\delta$ . The cyclopropyl analog **2b**, which possesses an almost normal UV. spectrum, exhibits chemical shifts for the corresponding  $\alpha$ - and  $\beta$ -hydrogens at 5.70 and 6.37  $\delta$ . The upfield shift of the  $\beta$ -hydrogen by 0.38 is consonant with the expected appreciable population by this ester of the favorable bisected conformation which leads to substantial shielding effects on the  $\beta$ -proton. By contrast, this *cis* isomer **2a** lacks this shielding phenomenon; the  $\beta$ -hydrogen is virtually indistinguishable in its chemical shift (6.04  $\delta$ ) from that in the acyclic model, *cis* ethyl 4,4-dimethyl-2-pentenoate. For the isomeric pair **3a–3b**, for which a precise acyclic model is not available, downfield shifts of the  $\beta$ -hydrogen can be recognized in comparison with *cis* and *trans* ethyl 2,4-dimethyl-2-pentenoates.

Financial support by the *National Science Foundation* (USA) is gratefully acknowledged.

#### BIBLIOGRAPHY

- [1] *M. J. Jorgenson*, J. Amer. chem. Soc. *91*, 6432 (1969).
- [2] *M. J. Jorgenson & T. Leung*, J. Amer. chem. Soc. *90*, 3769 (1968).
- [3] *W. G. Dauben & G. H. Berezin*, J. Amer. chem. Soc. *89*, 3449 (1967); *J. Pete*, Bull. Soc. chim. France *1967*, 357.
- [4] *T. L. Brown, J. M. Sandri & H. Hart*, J. phys. Chemistry *61*, 698 (1957); *J. C. Martin & B. R. Ree*, J. Amer. chem. Soc. *91*, 5882 (1969); *P. v. R. Schleyer & V. Buss*, *ibid.* *91*, 5880 (1969); *H. C. Brown & J. D. Cleveland*, *ibid.* *88*, 2051 (1966).

---

## 168. Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen

11. Mitteilung

### Trennung verschiedener Oxydationsstufen von Vanadium

von **H. Seiler**

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

(8. VII. 70)

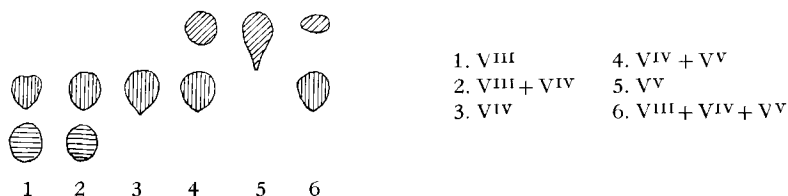
*Summary.* The separation of  $V^{III}$ ,  $V^{IV}$  and  $V^V$  by thin-layer chromatography is described.

Wie wir schon früher [1] zeigen konnten, beruht die chromatographische Trennung von Ionen an Kieselgel-Dünnschichten auf Ionenaustausch, gekoppelt mit Komplexbildung. Durch geeignete Wahl des Fliessmittels können auch die aus den verschiedenen Oxydationsstufen eines Elements resultierenden Ionen voneinander getrennt werden, falls sie sich in ihrer Ladung bzw. in der Stabilität ihrer Komplexe unterscheiden.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Trennung von  $V^{III}$ ,  $V^{IV}$  und  $V^V$  mittels stark saurer Fliessmittel; es kann also angenommen werden, dass  $V^{III-V}$  jeweils als Kation vorlag, d. h. als  $V^{3+}$ ,  $VO^{2+}$  bzw.  $VO_2^+$ . Untersucht wurden frisch hergestellte Lösungen von  $NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  $VOSO_4$  und  $NH_4VO_3$ . Als Fliessmittel dienten *n*-Butanol ges. mit 1N HCl, mit 1N  $H_2SO_4$  oder mit 1N  $HClO_4$ , wobei nur mit *n*-Butanol ges. mit 1N HCl alle drei Oxydationsstufen verschiedene Steighöhen auf-

weisen (Reihenfolge der relativen Steighöhen:  $V^{3+} < VO^{2+} < VO_2^+$ ). Mit *n*-Butanol ges. mit 1N  $H_2SO_4$  können zwar  $V^{IV}$  und  $V^V$  voneinander getrennt werden, jedoch nicht  $V^{III}$  und  $V^{IV}$ , die gleiche Steighöhen haben. Mit *n*-Butanol ges. mit 1N  $HClO_4$  kann ebenfalls eine Trennung von  $V^{IV}$  und  $V^V$  beobachtet werden, jedoch weist  $V^{IV}$  einen Doppelfleck auf, welcher auf eine partielle Oxydation von  $V^{IV}$  zu  $V^V$  zurückzuführen sein dürfte;  $V^{III}$  wird vollständig zu  $V^{IV}$  und  $V^V$  oxydiert. Alle drei Oxydationsstufen können jedoch auf keinen Fall nebeneinander nachgewiesen werden, da  $V^{3+}$

*Trennung von  $V^{III}$ ,  $V^{IV}$  und  $V^V$  mit *n*-Butanol, ges. mit 1N HCl*



mit  $VO_2^+$  sofort  $VO^{2+}$  bildet. Nebeneinander können also nur die Paare  $V^{3+}$  und  $VO^{2+}$ , oder  $VO^{2+}$  und  $VO_2^+$  nachgewiesen werden (s. Fig.).

Aus dem Verhalten der Ionen lässt sich schliessen, 1. dass die Trennung in diesen Fließmitteln auf Ionenaustausch am Kieselgel beruht, denn die relativen Steighöhen der einzelnen Ionen hängen nicht ab von der Art der Säure, d.h. von der Eigenschaft der Anionen als Ligand zu fungieren; 2. dass  $V^{III}$  als  $V^{3+}$  im Trennsystem vorliegen muss, da die für die Oxydationsstufe III möglichen Hydrolysenprodukte niedriger geladen wären und daher ähnliche relative Steighöhen wie  $VO_2^+$  bzw.  $VO^{2+}$  aufweisen würden.

In Gegenwart von Luft werden im Falle von  $V^{3+}$  immer 2 Flecke beobachtet, wobei der obere dem  $VO^{2+}$  entspricht, da der Luftsauerstoff beim Auftragen und während der Entwicklung des Chromatogramms  $V^{3+}$  zu  $VO^{2+}$  oxydiert. Werden die Auftragslösung von  $V^{3+}$  sowie Fließmittel und Chromatographierkammer gründlich mit  $N_2$  gespült und der Auftragsfleck im  $N_2$ -Strom getrocknet, so ist der gebildete  $VO^{2+}$ -Fleck wesentlich kleiner.

Es sollen nicht mehr als ca.  $5 \mu g$  V aufgetragen werden, sonst wird die Trennung unsauber. Zur Sichtbarmachung eignet sich Besprühen mit äthanolischem Quercetin und anschließende Behandlung mit  $NH_3$  (braun-grüne Flecke).

**Experimentelles.** – *Chromatographie:* Schicht: Kieselgel MN S-HR. – Auftragslösungen: 0,01M Lösungen von  $NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  $VOSO_4$  und  $NH_4VO_3$  in  $H_2O$ . – Fließmittel: *n*-Butanol gesättigt mit 1N HCl. – Laufzeit: ca.  $2\frac{1}{2}$  Std., Steighöhe ca. 15 cm.

*Nachweisreagens:* 1. 0,2-proz. Lösung von Quercetin in Äthanol, 2.  $NH_3$ -Dampf.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] H. Seiler, Helv. 45, 381 (1962).