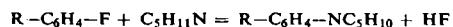


Sterische und elektronische Effekte bei der nucleophilen aromatischen Substitution

H. Suhr, Tübingen

Die Geschwindigkeit der Reaktion von ungeladenen Lewisbasen mit ungeladenen Fluorverbindungen, z. B.



wurde untersucht. Bei Änderung des aktivierenden Substituenten R wurden Unterschiede in der Geschwindigkeit von sechs Zehnerpotenzen gefunden. Die Substituenteneinflüsse folgten die Hammett-Beziehung mit einem ρ -Wert von 7,2. Ferner wurde 4-Nitrofluorbenzol mit zahlreichen Lewisbasen umgesetzt. Hierbei zeigte sich, daß sterische Effekte im allgemeinen wesentlich stärker ausgeprägt sind und daher weitgehend das Reaktionsgeschehen bestimmen. Innerhalb einer Gruppe sterisch gleichwertiger Verbindungen bestimmen dann wieder elektronische Einflüsse die Reaktionsgeschwindigkeit.

Elektrochemische Untersuchung des Reduktionsvermögens flüssiger Amalgame

J. C. Merlin und M. Breant, Lyon

Bei der Anwendung flüssiger Amalgame zur Reduktion organischer Verbindungen oder anorganischer Ionen ist es schwierig, das Reduktionsvermögen eines Amalgams vorauszusagen, denn die Reaktion kann, sobald man sich von den Gleichgewichtsbedingungen entfernt, irreversibel verlaufen. Die Stromstärke-Potential-Kurven wurden polarographisch und nach der linearen Chrono-Ampérometrie aufgenommen.

Es wurden nur relativ konzentrierte Amalgame des Bi, Pb, Sn, Cd, Ga, In und Tl untersucht, nicht die Amalgame der Alkali- und Erdalkalimetalle, die Wasser reduzieren.

Wenn Ionen, die durch Oxydation des amalgamierten Metalls entstehen, ausgefällt oder komplex gebunden werden, verschiebt sich das Halbwellenpotential nach weniger positiven Potentialen, entsprechend einer Erhöhung des Reduktionsvermögens des Amalgams.

Die Intensitäts-Potentialkurven wurden unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

bei einer konstanten Ionenstärke gleich 1

bei verschiedenen pH-Werten, um auf diese Weise die Bildung hydroxylierter Ionen oder die Bildung von Hydroxyden zu bestimmen. Dazu mußten Pufferlösungen gefunden werden, die mit den Metallionen keine Komplexe bilden.

In Gegenwart komplexbildender Agentien. So konnte der Einfluß der Komplexbildung auf das Halbwellenpotential verfolgt werden.

Es war also möglich, eine Einteilung des Reduktionsvermögens verschiedener Amalgame vorzunehmen und einige Reaktionen vorauszusagen. Diese Voraussagen wurden durch Reduktionen von Eu^{3+} und ortho-Dinitrobenzol nachgeprüft und bestätigt.

Hydrolyse von Diboran auf Kieselsäure- und Tonerdegele

M.-V. Mathieu, Lyon

Die Hydrolyse von Diboran durch wasserhaltige Festkörper gestattet, einerseits den Unterschied zwischen molekularem Konstitutionswasser und den freien Hydroxylgruppen festzustellen und anderseits die Zahl der Hydroxyle pro Oberflächeineinheit zu bestimmen. Es wird angenommen, daß zwei Moleküle Konstitutionswasser mit einem Molekül Diboran zu $-OBH_2$ -Gruppen reagieren, während eine freie OH mit

einem Diboran zu $-OB_2H_5$ -Gruppen führt. Die Struktur des hydrolysierten Diborans wurde IR-spektroskopisch studiert, um diese Arbeitshypothese zu bestätigen.

Falls die Oberfläche der Kieselsäuregele nur Hydroxyle enthält, scheint die Bildung von $-OB_2H_5$ möglich durch Reaktion mit den Wasserstoffatomen B-H..B des Diborans. Es bilden sich die Kette $-B-O-B-$ und die Gruppen $-BH_2$ und $-BH_3$, die typische Absorptionsbanden zeigen. Das Molekularwasser scheint eine Spaltung des Diborans unter Bildung von zwei $-OBH_2$ -Gruppen zu bewirken. Die Symmetrieveränderung des Moleküls ist verantwortlich für die beobachtete Intensitätsveränderung der symmetrischen Absorptionsbande.

Behandelt man Tonerdegele bei 20–150 °C mit Diboran, so entsteht $-OBH_2$. Die IR-Spektren bestätigen diese Hypothese. Die Absorptionsbande des Diborans ist aber viel breiter und verschiebt sich zu niedrigeren Frequenzen als bei Kieselsäuregele. Die Bindung zwischen Boratomen und der Oberfläche muß stärker sein.

Die chemischen Reaktionen und das Massenspektrum von Tonerdegele, die bei hohen Temperaturen behandelt wurden, zeigen beginnende Polymerisation. Die IR-Spektren zeigen also außer der schon beschriebenen Bande eine sehr breite Bande bei niedrigen Frequenzen. Sie muß der Polyborankette zugeordnet werden, deren Boratome mit Oberflächensauerstoff durch Koordinationsbindungen verbunden sind.

Die Bedeutung des Becquerel-Effektes für die Photochemie

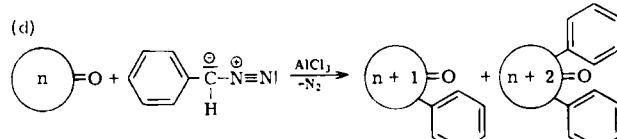
H. Mauser und U. Sproesser, Tübingen

Vgl. Angew. Chem. 75, 299 (1963).

Die katalysierte Ringerweiterung von Cycloalkanonen und Steroidketonen mit Phenyliazomethan

R. Heischkeil, Tübingen

Der Gedanke einer Ringhomologisierung mit Phenyliazomethan ergibt sich als logische Fortsetzung der im Tübinger Arbeitskreis gefundenen katalysierten Ringerweiterungen mit Diazomethan. Die Übertragung dieser Reaktion auf das Phenyliazomethan gelingt jedoch nur dann befriedigend, wenn als Lösungsmittel Petroläther anstatt Äther verwendet wird. Die in ätherischem Medium auftretenden unerwünschten Nebenreaktionen lassen sich in Petroläther wesentlich unterdrücken; gleichzeitig werden die Ausbeuten an Homophenylcyclanonen erheblich gesteigert. Darüber hinaus läßt sich noch ein zweiter Benzalrest unter Bildung des nächst höheren bisphenylierten Ringhomologen einführen (vgl. (d)). Die Produkte werden durch fraktionierte Hochvakuumdestillation getrennt und durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt.



Die Homologisierungsreaktion zeigt bei α,β -ungesättigten Steroidketonen (Δ^4 -Cholesten-3-on, Testosteronacetat, Progesteron) in experimenteller und theoretischer Hinsicht ein etwas komplizierteres Bild. Das Reaktionsprodukt wird an einer Säule mit desaktiviertem Aluminiumoxyd getrennt. Die dünnenschichtchromatographische Analyse der Fraktionen ergibt einige isomere Reaktionsprodukte, die sich nach dem UV- und IR-Spektrum sowohl konjugierten als auch nicht konjugierten A-Homo-phenylsteroidketonen zuordnen lassen.

[VB 699]