

Zellvolumina über der OZ aufgetragen werden. Das Auftreten der Gadoliniumecke scheint in hohem Maße auch vom Strukturtyp abzuhängen.

54

Stabilitäts- und Koordinationsverhältnisse bei Alkalichlorometallaten(II) der leichten Übergangselemente

H. J. Seifert, Gießen

Mit Hilfe der Differentialthermoanalyse wurden die Zustandsdiagramme einiger Systeme Alkalichloride/(Dichloride der leichten Übergangselemente) gemessen und so Zahl und Zusammensetzung der gebildeten Verbindungen sowie deren relative Stabilitäten bestimmt. Durch Röntgenstrukturanalyse wurden die Koordinationsverhältnisse der Übergangsmetallionen ermittelt. Bis auf das Zn^{2+} -Ion betätigen sie alle die Koordinationszahl 6, haben daneben z. T. aber auch $\text{KZ} = 4$. Das Auftreten der Viererkoordination gerade bei den Verbindungen des Mn^{2+} bis Zn^{2+} beruht auf den gegenüber der ersten Hälfte der Gruppe (Ca^{2+} bis Cr^{2+}) verkleinerten Radien und der polarisierenden Wirkung der Ionen, die zum Zn^{2+} hin ansteigt. Zusätzlich bewirkt die „site-preference“-Energie der Kristallfeldtheorie, daß z. B. im System $\text{CsCl}/\text{NiCl}_2$ als einzige stabile Verbindung das CsNiCl_3 mit Sechserkoordination auftritt. Für die in perowskitähnlichen Gittern kristallisierenden Doppelchloride AMCl_3 wird das Absinken der Stabilität mit kleiner werdendem Radius der Alkali-Ionen (A), das sich aus den Phasendiagrammen ablesen läßt und im Falle der Chloromanganate(II) durch lösungskalorimetrische Messungen bestätigt wurde, auf den größer werdenden Unterschied zwischen den Radien der Alkali-Ionen und des Chlorid-Ions zurückgeführt.

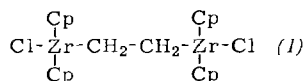
55

Reaktion von Triäthylaluminium mit Bis-cyclopentadienyl-titan(IV)- und -zirkonium(IV)-Verbindungen

H. Sinn und E. Kolk [1], München

Bis-cyclopentadienyl-titan(IV)-chlorid wird durch überschüssiges Triäthylaluminium innerhalb weniger Zehntelsekunden zu Ti(III)-Verbindungen reduziert. Dabei wird Gas entbunden, das aus 50% Äthan, 45% Äthylen und 5% C_4 -Kohlenwasserstoffen besteht. Wird das Gas in Fraktionen aufgefangen, so enthalten die ersten einen Äthan-, die letzten einen Äthylenüberschuß.

Die entsprechende Zirkonverbindung reagiert ebenfalls mit Triäthylaluminium. Das entbundene Gas besteht jedoch ausschließlich aus Äthan. Die Reaktion verläuft langsam, und es entsteht eine gelbe, diamagnetische Verbindung, die durch Digerieren mit Tetrahydrofuran vom Aluminium befreit werden kann. Die aluminiumfreie Verbindung nimmt pro Zr-Atom ein Molekül HCl auf und gibt ein halbes Molekül Äthan frei. Es wird daher vermutet, daß die Struktur (1) vorliegt (Cp = Cyclopentadienyl).



Die Annahme einer analogen Titan-Verbindung, die unter Äthylenabspaltung und Bildung von Ti(III)-Verbindungen zerfällt, erklärt die im Vergleich zur Äthanentwicklung verzögerte Äthylenentwicklung.

Das bei der Reduktion abgespaltene, aus einer Äthylgruppe stammende Äthan übernimmt das sechste Wasserstoffatom stets aus einer Methylgruppe (nicht aus der Methylengruppe) eines anderen Äthylrestes.

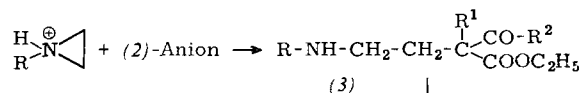
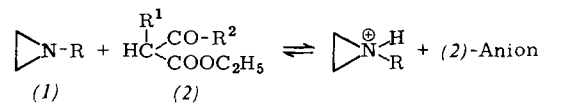
[1] Auszug aus der Dissertation von E. Kolk, Technische Hochschule München, 1964.

56

β -Aminoäthylierung von Malonestern und β -Ketoestern mit Aziridinen

H. Stamm, Marburg

Die substituierende Ringöffnung von Aziridinen (1) durch die Anionen von Malonestern oder β -Ketoestern (2) gelingt oberhalb 100°C in Gegenwart eines größeren Überschusses an Ester, der (1) durch Protonierung reaktionsfähig macht:

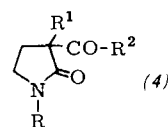


R = Alkyl, Aryl

$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

$\text{R}^2 = \text{Alkoxy}, \text{Alkyl}, \text{Aryl},$

$\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_n, (\text{CH}_2)_n\text{O}$



Die Ausbeuten sind gering, da das vorgelagerte Protonierungsgleichgewicht ungünstig liegt und das (2)-Anion durch Konkurrenzreaktionen mit freiem Ester verbraucht wird. Setzt man aber das (2)-Anion in Form des wenig dissoziierenden Li-Chelats ein (aromatische Kohlenwasserstoffe als Verdünnungsmittel) und beeinflusst gleichzeitig das Protonierungsgleichgewicht durch Zugabe von Li-Salzen als Lewis-Säuren im gewünschten Sinne, so erhält man bei $80\text{--}145^\circ\text{C}$ befriedigende Ausbeuten (bis 70%) an (4). Der Überschuß an Ester (2) ist nahezu vollständig wiederzugewinnen.

Als Nebenprodukt entstehen aus (3) und (2) offenkettige Amide.

Bei einem 2,2-Dimethylaziridin greift das (2)-Anion an der unsubstituierten 3-Stellung an.

Das Primärprodukt (3) läßt sich bei sperrigen Substituenten R (tert. Butyl, o-Tolyl) fassen.

57

Aktivierung von Molekülschwingungsbanden durch Fehlordnung in Kristallen

W. Sterzel, Frankfurt/Main

Von den möglichen Normalschwingungen eines Moleküls hoher Symmetrie sind gewöhnlich diejenigen IR-inaktiv, bei denen während der Schwingung keine Dipolmomentänderung auftritt. Beim Einbau solcher Moleküle oder auch komplexer Ionen in ein Kristallgitter kann die Symmetrie erhalten bleiben, so daß einige Molekülschwingungen weiterhin IR-inaktiv bleiben, es kann aber auch eine Symmetrierniedrigung durch das Kristallfeld zu einer Aktivierung dieser Schwingungsbanden führen. Bei Kristallen, welche die Symmetrie der eingebauten Moleküle nicht erniedrigen, sollten lokale Gitterstörungen eine Aktivierung von Schwingungsbanden bewirken.

Versuche an Calcit, Cadmiumcarbonat und Natriumnitrat zeigten, daß ein solcher Effekt tatsächlich beobachtet werden kann. Die IR-inaktive, symmetrische Valenzschwingung ν_1 des CO_3^{2-} -Anions im Calcit und im Cadmiumcarbonat konnte durch intensive plastische Verformung aktiviert werden. Die infolge der Fehlordnung neu auftretende Bande liegt beim Calcit bei 1085 cm^{-1} , beim Cadmiumcarbonat bei 1076 cm^{-1} . Die Fehlordnung läßt sich röntgenographisch nachweisen. Außer der Aktivierung neuer Banden verur-

sachen die Gitterstörungen, zu denen in diesem Zusammenhang auch Kristalloberflächen und Korngrenzen zu rechnen sind, auch eine unterschiedliche Verbreiterung der normalen Schwingungsbanden. Sie ist besonders stark für die symmetrische Valenzschwingungsbande des Aragonits, deren Gesamtintensität gleichfalls stark zunimmt (Aktivierung dieser Schwingung durch die Gitterstörungen zusätzlich zur normalen Aktivierung infolge des Kristallfeldes). Ohne die zusätzliche Aktivierung durch Gitterstörungen müßte die Intensität der ν_1 -Bande des Aragonits bei der Verformung abnehmen, da eine teilweise Umwandlung in Calcit eintritt.

Es wurde versucht, eine Fehlordnung der Kristalle auch durch Dotierung oder Mischkristallbildung zu erreichen. BaSO_4 - PbSO_4 -Mischkristalle zeigen bei 450 cm^{-1} eine schwache Bande, die weder beim reinen BaSO_4 noch beim reinen PbSO_4 auftritt. Diese Bande entspricht wahrscheinlich der symmetrischen Deformationsschwingung ν_2 des SO_4^{2-} -Anions, die in reinen Kristallen IR-inaktiv ist.

58

Synthese und Eigenschaften von 4-Pyridylphosphat

A. Stock, Frankfurt/Main

Im Pyridinring phosphoryliertes Nicotinamid-adenin-dinucleotid (NAD) spielt möglicherweise bei der Atmungskettenphosphorylierung als energiereiches Zwischenprodukt eine Rolle. Als Modellverbindung wurde daher 4-Pyridylphosphat aus 4-Pyridon und Phosphoroxdchlorid in Chloroform mit anschließender partieller Hydrolyse durch eine Kaliumhydrogencarbonat-Lösung synthetisiert. Die Verbindung wandert bei der Elektrophorese bei $\text{pH} = 7,5$ zur Anode und wird in 1 N Säure bei 90°C innerhalb 10 min vollständig in 4-Pyridon und Phosphorsäure gespalten. Die pH-Abhängigkeit des Absorptionsspektrums ist ähnlich wie für 4-Chlorpyridin und 4-Methoxypyridin, aber anders als für N-Methyl-4-pyridon. Das beweist, daß die Phosphorylierung am O und nicht am N eingetreten ist. Die Absorptionswerte sind:

$\text{pH} > 7: \lambda_{\text{max}} = 253\text{ m}\mu, \epsilon_{\text{max}} = 1000$

$\text{pH} = 5,5-7: \lambda_{\text{max}} = 241\text{ m}\mu, \epsilon_{\text{max}} = 9400$

$\text{pH} = 1: \lambda_{\text{max}} = 230\text{ m}\mu, \epsilon_{\text{max}} = 8000$

Das erste H^+ -Ion wird also am N addiert (bei pH ca. 7). Das Rohprodukt (25% 4-Pyridon, 75% phosphorylierte Verbindungen) wird bei 25°C und $\text{pH} = 0$ in 3 h zur Hälfte gespalten, bei $\text{pH} = 3,5$ in 17 h, bei $\text{pH} = 7$ in 14 d, bei $\text{pH} = 14$ in 24 h; bei $\text{pH} = 10,5$ ist kein Zerfall meßbar.

Bei der Chromatographie des Rohprodukts (4 mMol auf 600 g Dowex 1 X 8, Carbonat-Bicarbonat-Form) wurden durch Wasser 1,2 mMol 4-Pyridon eluiert, durch eine $\text{KHCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung ($\text{pH} = 10$) steigender Konzentration (bis 1 M KHCO_3) verschiedene Phosphorylierungsprodukte von 4-Pyridon:

70 μMol 4-Oxo-1-pyridylphosphat ($\lambda_{\text{max}} = 262\text{ m}\mu, \epsilon_{\text{max}} = 16000$)

150 μMol Di-(4-pyridyl)-phosphat ($\lambda_{\text{max}} = 253\text{ m}\mu, \epsilon_{\text{max}} = 2000$)

240 μMol 4-Pyridylphosphat

40 μMol einer am O phosphorylierten Verbindung, deren Hydrolyse 4-Pyridon und Phosphorsäure im Verhältnis 1:2 ergibt, vermutlich 4-Pyridylpyrophosphat;

7 μMol einer Verbindung, die 2 Pyridingruppen enthält, von denen eine am N und eine am O phosphoryliert ist.

Insgesamt konnte 45% der aufgetragenen Substanz eluiert werden.

Analog wurde aus 2-Pyridon und Phosphoroxdchlorid/Pyridin in Benzol bei anschließender partieller Hydrolyse mit

Kaliumhydrogencarbonat-Lösung das Kaliumsalz des 2-Pyridylphosphates erhalten, das in Lösung bei $\text{pH} = 7$ und 25°C schon in 15 min zur Hälfte in 2-Pyridon und Phosphorsäure zerfällt.

59

Nucleophilie und Basizität von Aminen

H. Suhr, Tübingen

Die Nucleophilie eines Amins bei Reaktionen mit verschiedenartigen aromatischen und aliphatischen Partnern ist weitgehend konstant. Es ist daher möglich, die Nucleophilie n_a eines Amins durch den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten bei nucleophilen Reaktionen mit aromatischen Partnern zu bestimmen. Als Bezugsreaktion wurde die Umsetzung mit 4-Nitrofluorbenzol bei 50°C in Dimethylsulfoxyd gewählt. Die Gültigkeit dieser Nucleophiliewerte über weite Bereiche wirft die Frage nach dem Zusammenhang mit den Basizitäten auf. Beide Größen werden durch polare und sterische Effekte bestimmt. Daß stark basische Amine häufig eine geringere Nucleophilie zeigen, rührt daher, daß sterische Effekte bei der Basizität eine geringe, bei der Nucleophilie aber eine erhebliche Rolle spielen. Bei sterisch gleichwertigen Verbindungen, wie den substituierten Anilinen, folgen die Basizitäten und die Geschwindigkeitskonstanten der nucleophilen Substitution der Hammett-Beziehung mit etwa gleichen ρ -Werten. Auch bei aliphatischen Aminen läßt sich der Zusammenhang zwischen Nucleophilie und Basizität mit polaren und sterischen Konstanten beschreiben. Die Basizitäten können durch die Gleichung

$$\text{pK}_a = -3,1 \Sigma \sigma^* + 13$$

wiedergegeben werden [1]. Die Nucleophilie aller Gruppen von sterisch gleichwertigen Aminen zeigt eine ähnliche Abhängigkeit von den polaren Konstanten σ^* , während die Unterschiede zwischen diesen Gruppen eine lineare Funktion der sterischen Konstanten E_s sind. Die Nucleophilie von primären und sekundären aliphatischen Aminen kann daher durch die Beziehung

$$n_a = -2,0 \Sigma \sigma^* + 2,1 E_s + 5,4$$

wiedergegeben werden.

Bei sterisch wenig gehinderten aliphatischen Aminen besteht zwischen der Basizität und der Nucleophilie die einfache Beziehung $n_a = A \text{ pK}_a + b$, deren Konstanten sich ändern, wenn statt der Bezugsreaktion eine andere Halogenverbindung und ein anderes Lösungsmittel verwendet werden.

[1] H. K. Hall, J. Amer. chem. Soc. 79, 5441 (1957).

60

Innermolekulare Beweglichkeit von Di- und Tribenzocycloheptatrien-Derivaten

W. Tochtermann, H. Küppers und A. Mannschreck, Heidelberg

Wie die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren zeigt, liegt beim Tribenzocycloheptatrienon-dimethylacetal (ΔG^\ddagger oberhalb $180^\circ\text{C} > 23\text{ kcal/Mol}$) die Energiebarriere für das Umlappen des Siebenringes erheblich höher als bei der analogen 2,3; 6,7-Dibenzo-Verbindung (ΔG^\ddagger bei $30^\circ\text{C} = 14,9 \pm 0,2\text{ kcal/Mol}$) [1].

Da das Amin (1) [2] und die Carbonsäure (2) [3] in optische Antipoden zerlegbar sind, kann man auch durch einen Vergleich der Racemisierungsgeschwindigkeiten von (1) und (2) den Einfluß des dritten Benzolringes auf die Ringinversion abschätzen.

[1] W. Tochtermann, U. Walter u. A. Mannschreck, Tetrahedron Letters 1964, 2981.

[2] A. Ebnöther, E. Jucker u. A. Stoll, Chimia 18, 404 (1964); E. Jucker u. A. Ebnöther, persönliche Mitteilung.

[3] W. Tochtermann u. H. Küppers, Angew. Chem. 77, 173 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 156 (1965).