

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

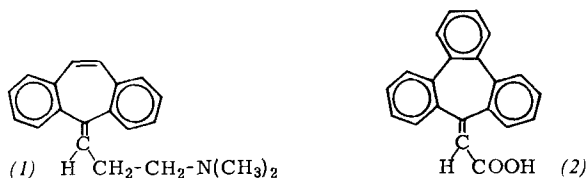
Wie die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren zeigt, liegt beim Tribenzocycloheptatrienon-dimethylacetal (ΔG^\ddagger oberhalb $180^\circ\text{C} > 23\text{ kcal/Mol}$) die Energiebarriere für das Umlappen des Siebenringes erheblich höher als bei der analogen 2,3; 6,7-Dibenzo-Verbindung (ΔG^\ddagger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



Aus dem Befund, daß (1) bereits bei 20 °C ($E_A = 22$ kcal/Mol) [2], (2) dagegen erst bei 139 °C mit vergleichbarer Geschwindigkeit racemisiert (ΔG^\ddagger (139 °C) = 32 kcal/Mol), ergibt sich ein ähnlicher energetischer Unterschied wie bei den spektroskopisch untersuchten Acetalen.

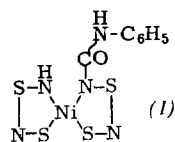
61

Darstellung und Struktur eines Monophenylisocyanates von $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$

J. Weiss und U. Thewalt, Heidelberg

3-stündiges Erhitzen auf 65 °C von $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$ mit einem Überschuß (1:4) von Phenylisocyanat in Tetrahydrofuran liefert eine dunkel-olivgrüne Lösung. Nach Eindampfen, Waschen mit wenig Aceton und Benzol und Umkristallisieren aus Aceton erhält man die Verbindung $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_2\text{S}_4)]$ in Form schwarzer Kristalle ($F_p = 170$ °C, Zers.), die sich in organischen Lösungsmitteln mit olivgrüner Farbe lösen; Ausbeute: ca. 40%.

Die Struktur wurde röntgenographisch bestimmt. Die Verbindung kristallisiert monoklin, in der Raumgruppe $C_{2h}^2-P2_1/a$, mit vier Molekülen in der Elementarzelle; $a = 14,08$ Å, $b = 5,11$ Å, $c = 17,77$ Å, $\beta = 98,3^\circ$. Aus der 3d-Pattersonsynthese konnte die Lage des Nickels und der vier Schwefelatome bestimmt werden. Fourierprojektionen $\rho(xz)$ und 3d-Fouriersynthesen ergaben die Lagen aller Atome. Der R-Wert ($B = 3,5$) betrug nach der letzten Fouriersynthese für alle 921 beobachteten $F(hkl)$ 0,151. Anschließende „backshift“-Korrektur verbesserte den R-Wert auf 0,146. Formel (1) zeigt die gefundene Struktur.



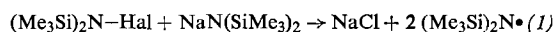
62

Zur Chemie der Bis-(trimethylsilyl)-halogenamine

N. Wiberg, F. Raschig und K. H. Schmid, München

Durch Umsetzung von Bis-(trimethylsilyl)-amin mit N-Bromsuccinimid oder von Bis-(trimethylsilyl)-lithiumamid mit Chlor oder Jodchlorid entstehen braunes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$ ($K_p = 176$ °C), hellgelbes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$ ($K_p = 145$ °C), tiefbraunes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NJ}$ ($K_p = 196$ °C) in 65-, 60- bzw. 55-proz. Ausbeute. Die Bis-(trimethylsilyl)-halogenamine reagieren entweder unter Spaltung der N-Hal-Bindung (a) oder unter Spaltung der N-Si-Bindung (b).

a) So setzt sich Bis-(trimethylsilyl)-natriumamid mit Bis-(trimethylsilyl)-chloramin oder -bromamin zum Radikal (1) um.



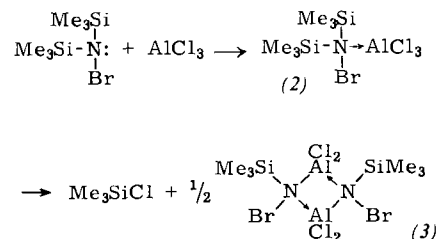
Dieses entzieht Diäthyläther oder Toluol Wasserstoffatome unter Bildung von Bis-(trimethylsilyl)-amin. In Benzol reagiert (1) mit sich selbst:

4 (1) \rightarrow



Eine Dimerisierung von (1) zum hypothetischen Tetrakis-(trimethylsilyl)-hydrazin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ konnte nicht beobachtet werden.

b) Die Spaltung der N-Si-Bindung von Bis-(trimethylsilyl)-chloramin und -bromamin gelingt mit Lewis-Säuren. So entsteht aus Bis-(trimethylsilyl)-chloramin und Bortrichlorid Hexachlorborazol $(\text{ClBNCl})_3$ mit über 60% Ausbeute. Aluminiumchlorid reagiert mit Bis-(trimethylsilyl)-bromamin zu einer dunkelgelben Verbindung (3) (Zersp. ca. 80 °C). Wahrscheinlich lagert sich die Lewis-Säure zunächst an das freie



Stickstoffelektronenpaar an (2); dann wird Trimethylchlorosilan abgespalten. Das Zwischenglied (2) konnte bei der Umsetzung von Bis-(trimethylsilyl)-amin mit Aluminium- oder Galliumtrichlorid in Form von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \rightarrow \text{MCl}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) gefaßt werden.

63

NMR-spektroskopische Ermittlung der Konfigurationen von Zuckern und Cyclanolen an Hand ihrer Trimethylsilyläther

J. Yoshimura und F. W. Lichtenthaler, Darmstadt

Zur Darstellung der Trimethylsilyläther (Trisylate) von Cyclanolen und Zuckern wurden die Hydroxyverbindungen mit Trimethylchlorosilan in Pyridin bei 130 °C umgesetzt. Bessere Ergebnisse lieferte die Reaktion mit Hexamethyldisilazan in Dioxan in Gegenwart von Bortrifluorid. Di-N-acetyl-*neo*-inosa-1,4-diamin ergibt unter diesen Bedingungen (3 Std., 100 °C) in 72-proz. Ausbeute, 1,4-Didesoxy-1,4-dinitro-*neo*-inosit (1) schon bei 25 °C quantitativ das entsprechende Tetrakisylat. Analog erhält man aus Cyclohexan-1,3-diol, 2-Nitrocyclohexan-1,3-diol, α -Methyl-D-xylosid und α -Benzyl-N-acetyl-D-glucosaminid in Ausbeuten von 50 bis 85% die vollkommen trisylierten Verbindungen. Bei Umsetzung von (1) mit Hexamethyldisilazan in Dioxan (100 °C, ohne Katalysator) tritt selektive Trisylierung unter Bildung von 2,3,6-Tris-trimethylsilyl-1,4-didesoxy-1,4-dinitro-*neo*-inosit (20%) ein. Die Auswertung der jeweils in CDCl_3 aufgenommenen NMR-Spektren ergab für die Methylprotonen der Trisyl oxygruppen scharfe Signale bei 9,7–10 τ . Die Lage innerhalb dieses Bereiches hängt von der Orientierung der Gruppe ab. In der Cyclanolreihe liegen die Signale bei 9,73 bis 9,86 τ für axiale und bei 9,83–9,96 τ für äquatoriale Trisyl oxygruppen, bei Zuckertrisylaten bei 9,80–9,88 τ für äquatoriale Orientierung.

Die Verwendung von Trisylaten zur NMR-spektroskopischen Konformationsbestimmung hat gegenüber der von Acetyl-Verbindungen folgende Vorteile: Die $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -Signale liegen in einem Bereich, in dem sonst keine Protonen absorbieren, sie sind dreimal so stark wie CH_3CO -Signale, und sie gestatten besonders bei Aminocyclanolen und Aminozuckern eine eindeutige Konfigurationszuordnung durch NMR-Analyse der N-Acetyl-O-trisyl-Verbindungen. [VB 925]