

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  $\nu_1$ -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.  $\text{BaSO}_4$ - $\text{PbSO}_4$ -Mischkristalle zeigen bei  $450\text{ cm}^{-1}$  eine schwache Bande, die weder beim reinen  $\text{BaSO}_4$  noch beim reinen  $\text{PbSO}_4$  auftritt. Diese Bande entspricht wahrscheinlich der symmetrischen Deformationsschwingung  $\nu_2$  des  $\text{SO}_4^{2-}$ -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  $90^\circ\text{C}$  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  $\text{H}^+$ -Ion wird also am N addiert (bei  $\text{pH}$  ca. 7). Das Rohprodukt (25% 4-Pyridon, 75% phosphorylierte Verbindungen) wird bei  $25^\circ\text{C}$  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  $\text{KHCO}_3$ ) verschiedene Phosphorylierungsprodukte von 4-Pyridon:

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

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

240  $\mu\text{Mol}$  4-Pyridylphosphat

40  $\mu\text{Mol}$  einer am O phosphorylierten Verbindung, deren Hydrolyse 4-Pyridon und Phosphorsäure im Verhältnis 1:2 ergibt, vermutlich 4-Pyridylpyrophosphat;

7  $\mu\text{Mol}$  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  $25^\circ\text{C}$  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  $50^\circ\text{C}$  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  $\rho$ -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  $\sigma^*$ , 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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigt, liegt beim Tribenzocycloheptatrienon-dimethylacetal ( $\Delta G^\ddagger$  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 ( $\Delta G^\ddagger$  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).