

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. $\text{BaSO}_4\text{-PbSO}_4$ -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 Phosphoroxydchlorid 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 Absorptionspektrums 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:

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

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

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

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 pH = 0 in 3 h zur Hälfte gespalten, bei pH = 3,5 in 17 h, bei pH = 7 in 14 d, bei pH = 14 in 24 h; bei 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 (pH = 10) steigender Konzentration (bis 1 M KHCO_3) verschiedene Phosphorylierungsprodukte von 4-Pyridon:

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

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

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 Phosphoroxydchlorid/Pyridin in Benzol bei anschließender partieller Hydrolyse mit

Kaliumhydrogencarbonat-Lösung das Kaliumsalz des 2-Pyridylphosphates erhalten, das in Lösung bei 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 verschiedenen artigen 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 Dimethylsulfoxid 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, röhrt 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

$$pK_a = -3,1 \Sigma \sigma^* + 13$$

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 $n_a = A pK_a + b$, 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 Tribenzocycloheptatrien-dimethylacetal (ΔG^\ddagger oberhalb $180^\circ\text{C} > 23 \text{ kcal/Mol}$) die Energiebarriere für das Umklappen 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).