

## Die Wirkung des Kristallfeldes auf die Acidität von Protonen im Kristall und an der Oberfläche

F. Freund, Göttingen

In Hydroxyden ist das Proton in die Elektronenwolke des Sauerstoffions eingelagert. In OH-Valenzrichtung schwingt es – wenn optische Anregung ausgeschlossen werden kann – ausschließlich im nullten Energieniveau, und zwar in einer Potentialmulde, deren Form, Lage und Verbindung zu benachbarten Potentialmulden durch den elektrischen Feldgradienten und die Elektronendichte am Orte des Protons „ $\rho(H)$ “ bestimmt werden.

Das in die Elektronenwolke des Sauerstoffions eingelagerte Proton und die mit der OH-Gruppe durch teilweise kovalente Bindungskräfte verbundenen Kationen bewirken Störungen in der Ladungsverteilung des Sauerstoffions: je kovalenter die Kation-Sauerstoff-Bindung ist, um so lockerer ist die Sauerstoff-Proton-Bindung, d. h.  $\rho(H)$  wird erniedrigt, das Proton wird acider. Zusätzlich wirkt die in O-H-Valenzrichtung liegende Komponente des Coulombfeldes des Kations lockernd auf die O-H-Bindung. Hat das Kation neben OH-Gruppen noch O<sup>2-</sup>-Ionen als Liganden (wie in vielen Oxyd-hydroxyden), dann werden die Elektronen des Kations vorzugsweise in Richtung der elektronegativeren O<sup>2-</sup>-Liganden polarisiert, so daß (vom Kation her) die Kation-Hydroxy-Bindung geschwächt wird. Dadurch wird im Sauerstoffion der Hydroxygruppe Elektronendichte frei, die dann zur festeren Bindung des Protons zur Verfügung steht:  $\rho(H)$  wird erhöht, die Acidität des Protons erniedrigt. Dieser Effekt ist um so ausgeprägter, je stärker die Kationen durch O<sup>2-</sup> im Vergleich mit OH- polarisiert werden.

24

## Über die Wechselwirkung zwischen Pigmenten und Bindemitteln in festen Anstrichfilmen

W. Funke, Stuttgart

Aus der Wasseraufnahme und der Wasserdampfdurchlässigkeit von Anstrichfilmen in Abhängigkeit von der Pigmentvolumenkonzentration läßt sich feststellen, wie sich die Grenzfläche Pigment/Bindemittel in Gegenwart von Wasser verhält. Bleibt die Haftung des Bindemittels am Pigment bei der Wasseraufnahme erhalten, so ist die Wasseraufnahme, bezogen auf das Bindemittel, von der Pigmentvolumenkonzentration unabhängig, während die Wasserdampfdurchlässigkeit mit zunehmender Pigmentvolumenkonzentration sinkt. Geht die Haftung bei der Wasseraufnahme verloren, dann steigt die Wasseraufnahme mit zunehmender Pigmentvolumenkonzentration entsprechend der durch die Quellung bedingten Ausdehnung des Bindemittels. Da Wasser in diesem Fall nicht durch das Bindemittel diffundieren muß, sondern den Weg über die Zwischenräume an den Pigmentteilchen nehmen kann, steigt die Wasserdampfdurchlässigkeit mit steigender Pigmentvolumenkonzentration.

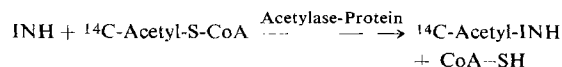
Bei Vorhandensein von löslichen Substanzen an den Pigmenten oder in den Grenzflächen können osmotische Vorgänge zu einer verstärkten Wasseraufnahme führen, sofern die Permeation der löslichen Substanzen durch das umgebende Bindemittel verzögert wird. Sobald die Pigmentvolumenkonzentration genügend groß wird, wird das umgebende Bindemittel permeabel und die Wasseraufnahme sinkt wieder ab.

Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß in festen Anstrichfilmen Beziehungen zwischen Wasseraufnahme sowie Wasserdampfdurchlässigkeit und der Pigmentgröße und dem Agglomerationszustand bestehen.

## Enzymatische Umsetzung von Isonicotinsäurehydrazid

H. W. Goedde, W. Schloot und A. Valesky, Freiburg Br.

Das Tuberculostaticum Isonicotinsäurehydrazid (INH) wird im tierischen Organismus hauptsächlich zu Acetyl-INH umgesetzt und so im Urin ausgeschieden. Aus Leberhomogenaten von Cercopithecinen (*C. aethiops sabaeus*) wurden Enzympräparate hergestellt. Unter Verwendung von <sup>14</sup>C-markiertem Acetyl-Coenzym A konnte nach der Reaktionsgleichung



gezeigt werden, daß Acetyl-Coenzym A der Acetylgruppen-Donator dieser Reaktion ist.

Die INH-Acetylierung läßt sich spektrophotometrisch, auch unter Verwendung einer Modellschubstanz für Acetyl-Coenzym A, dem N,S-Diacetylcysteamin als Acetylgruppen-Donator, bei 303 m $\mu$  und pH 9,0 messen. Durch Säure- und Acetonfällungen kann die Acetylase der Leberhomogenate von *Macaca mulatta rhesus* 20-fach angereichert werden; durch Geladsorption ist weitere Anreicherung möglich. Bei 50 °C ist das Enzym weitgehend inaktiviert. Die Substratspezifität hinsichtlich INH, p-Nitroanilin, p-Aminosalicylsäure und Sulfanilamid wurde in Abhängigkeit von Acetyl-Coenzym A oder N,S-Diacetylcysteamin studiert und die Hemmung durch p-Hg(II)Cl-Benzoat und N-Äthylmaleinimid geprüft. Weitere Untersuchungen mit den Acetylase von *Macaca mulatta rhesus* und *Cercopithecus aethiops sabaeus* zeigten eine enge Korrelation zwischen dem INH-Plasmaspiegel nach Injektion von INH und der spezifischen Aktivität der Enzymproteine in der spektrophotometrisch gemessenen Acetylierungsreaktion. INH wird colorimetrisch als Vanillin-Kopplungsprodukt quantitativ bestimmt. Unterschiede in den spezifischen Aktivitäten deuten auf Enzymvarianten der INH-Acetylase und auf einen ähnlich genetisch bedingten Polymorphismus für die INH-Acetylierung bei diesen Species hin, wie er beim Menschen beobachtet wird.

26

## IR-Spektroskopische Untersuchung von Barbituraten

S. Goenechea, Bonn

In den IR-Spektren von 21 Barbituraten wurden folgende charakteristische Absorptionen gefunden:

Die N-H-Valenzschwingungen ergeben zwei starke Absorptionsbanden bei 3220–3200 cm<sup>-1</sup> und 3100–3080 cm<sup>-1</sup>. Einige der untersuchten Verbindungen zeigen in diesem Bereich noch eine dritte Bande; nur beim Luminal erscheint diese Bande bei 3310 cm<sup>-1</sup>.

In sämtlichen Spektren finden sich drei CO-Banden bei 1750, 1730 und 1690 cm<sup>-1</sup> (Amid-I-Bande). Bei den am N nicht methylierten Derivaten tritt zusätzlich eine Absorptionsbande zwischen 1540 und 1515 cm<sup>-1</sup> auf (Amid-II-Bande). Die N-methylierten Barbiturate zeigen keine Amid-II-Bande und können von den nicht methylierten Derivaten unterschieden werden.

Substituenten an C-5 geben folgende Absorptionen:

Die asymmetrische CH<sub>3</sub>-Valenzschwingung von Alkylresten bewirkt eine deutliche Absorption bei 2975–2960 cm<sup>-1</sup>. Ist ein Substituent klein (Äthyl, Isopropyl oder n-Propyl), so können – je nach der Natur des zweiten Substituenten – neben der oben erwähnten Absorption neue Banden bei 2990–2950 cm<sup>-1</sup> und/oder 2960–2950 cm<sup>-1</sup> erscheinen. Die Aufspaltung tritt ein, wenn der zweite Substituent ein Äthyl-, Allyl-, Bromallyl-, Phenyl- oder cycloolefinischer Rest ist. Den symmetrischen CH<sub>3</sub>-Valenzschwingungen wird die Absorption bei 2875  $\pm$  10 cm<sup>-1</sup> zugeordnet. Die asymmetrischen CH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen treten erst bei einer größeren Zahl

von CH<sub>2</sub>-Gruppen merklich auf (2950–2930 cm<sup>-1</sup>). Die auf die symmetrische CH<sub>2</sub>-Valenzschwingung zurückgehenden Absorptionsbanden sind im allgemeinen sehr schwach.

Allylgruppen zeigen eine Absorption bei 1640–1637 cm<sup>-1</sup>; der Bromallylrest absorbiert bei 1620 cm<sup>-1</sup> und ist neben der Allylgruppe sehr gut zu erkennen. Vinylsubstituenten geben eine Bande bei 1630–1628 cm<sup>-1</sup>. Δ<sup>1</sup>-Cycloolefine als Substituenten an C-5 zeigen dagegen keine Absorption zwischen 1680 und 1600 cm<sup>-1</sup>. In der Allyl-cyclopentenyl-barbitursäure fehlt außerdem die Allylabsorption.

Alkoholische OH-Gruppen an C-5 ergeben eine starke Absorptionsbande um 3470 cm<sup>-1</sup>. Phenylsubstituenten erkennt man an drei scharfen Banden bei 1590, 1575 und 1490 cm<sup>-1</sup>. Im Spektrum des Luminals tritt die Bande bei 1590 cm<sup>-1</sup> nur als uncharakteristische Schulter auf.

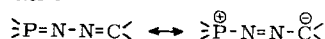
27

## Zur Ladungsverteilung in Phosphazinen

H. Goetz, Berlin

Das strittige Problem möglicher d<sub>π</sub>-p<sub>π</sub>-Konjugationen wurde an Phosphazinen des Typs (p-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P=N=N=(9-fluorenyl) (1) mit X = H, Cl, Br, OCH<sub>3</sub> und N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sowie entsprechender Alkyl-diphenyl- und Trialkyl-Verbindungen, ferner an Phosphazinen des Typs (p-X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P=N=N=C(p-Y-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(p-Z-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (2) mit Y = Z = H, Cl sowie Y = H, Z = NO<sub>2</sub> mit Dipolmomentmessungen und UV-spektroskopisch untersucht.

Die Dipolmomente liegen je nach Substituenten zwischen 5 und 10 D. Für den Grundzustand kann man auf eine Mesomerie



schließen, an der die polare Grenzform stark beteiligt ist, und zwar beim Typ (2) in stärkerer Abhängigkeit von den Substituenten Y und Z als von X. Der Einfluß von X ist mit rein induktiven Effekten nicht erklärbar.

In den UV-Spektren zeigen alle Verbindungen einen langwelligen π → π\*-Übergang, der dem Chromophor P=N=N=C zugeordnet werden kann. Die Solvatochromie weist auf einen isoenergetischen Punkt [\*] hin, was die Aussagen der Dipolmomentuntersuchungen bestätigt. n → π\*-Übergänge sind nicht erkennbar. Der π → π\*-Übergang ist gegenüber dem entsprechenden Übergang in symmetrischen und asymmetrischen Diketazinen >C=N=N=C< erheblich bathochrom verschoben. Dies ist jedoch nicht auf eine Konjugation über den Phosphor hinweg zurückzuführen, sondern auf eine starke Erniedrigung der Anregungsenergie durch die Mesomerie im Grundzustand. Die Substituenten X beeinflussen die Lage dieses π → π\*-Übergangs beim Typ (2) wesentlich geringer als die Substituenten Y und Z. Der Phosphor wirkt als Konjugationssperre. Darüber hinaus ist im Grundzustand (π) im Sinn eines qualitativen LCAO-MO-Modells eine Wechselwirkung der p<sub>z</sub>-Orbitale der am Phosphor stehenden Phenylringe mit dem d<sub>xz</sub>- oder d<sub>yz</sub>-Orbital des Phosphors vorhanden. In den Anregungszuständen (π\*) lassen sich entsprechende Wechselwirkungen nicht feststellen.

[\*] Am isoenergetischen Punkt sind die beiden Grenzformen an der Mesomerie gleich beteiligt.

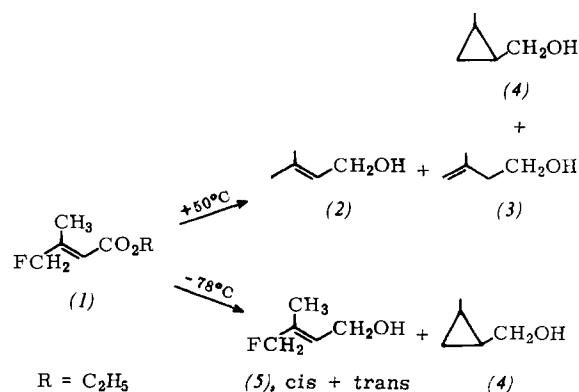
28

## Fluorisoprenole

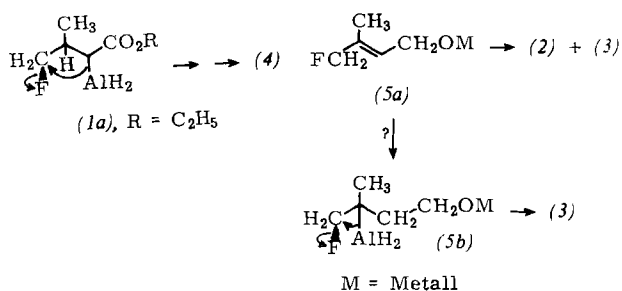
W. Grell, H. Machleidt, J. Piek und H. Schumacher, Bonn

Fluorisoprenole und ihre Pyrophosphate verdienen Interesse als Antimetaboliten der Squalen- und Steroidbiosynthese.

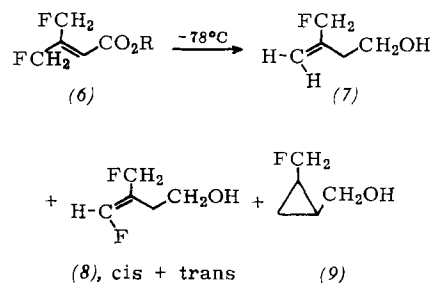
LiAlH<sub>4</sub> reduziert 3-Fluormethyl-crotonsäureäthylester (1) bei +50 °C zu einem Gemisch von 60–70 % (2), 20–10 % (3) und 20 % (4), bei –78 °C zu 86 % cis/trans-3-Fluormethyl-2-butenol (5), zu 14 % (4) und zu einer Spur (2).



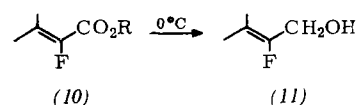
Das Cyclopropanderivat (4) wird weitgehend temperaturunabhängig über das Addukt (1a) durch S<sub>N</sub>i-Substitution gebildet. (2) und (3) dürften durch S<sub>N</sub>1- und/oder S<sub>N</sub>2-Reaktion aus (5a) entstehen, (3) vielleicht auch über das Addukt (5b).



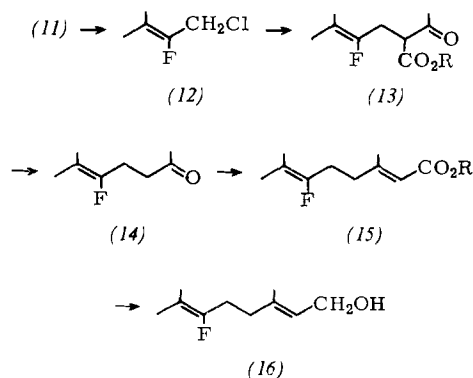
4-Fluor-3-fluormethyl-crotonsäureäthylester (6) wird von LiAlH<sub>4</sub> bei –78 °C zu 3-Fluormethyl-3-butenol (7), zu wenig cis/trans- (8) und zu einer Spur (9) reduziert.



Ester mit olefinisch gebundenem Fluor (10) lassen sich ohne Fluoreliminierung reduzieren [1].



Aus (11) läßt sich in 5 Reaktionsschritten 6-Fluorgeraniol (16) gewinnen.



[1] H. Machleidt u. R. Wessendorf, Liebigs Ann. Chem. 674, 1 (1964).