

können eine Reihe weiterer „Hydrogranate“ (4a) + (4b) nach zwei Methoden erhalten werden. Generell anwendbar ist die Füllung aus Lösung; bei der zweiten, bezüglich der Reinheit der Präparate günstigeren Methode werden wasserfreie Oxometallate $3M^{II}O \cdot M^{III}O_3$ mit Wasserdampf unter Druck behandelt. Als Beispiel für den oft komplexen Verlauf der thermischen Zersetzung solcher „Hydrogranate“ wird der Abbau von $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ besprochen, der über zwei Zwischenstufen erst oberhalb $900^\circ C$ zum wasserfreien $3CaO \cdot Al_2O_3$ führt.

[Anorganische Kolloquien, Universität Göttingen, am 23. Januar 1967, und Universität Gießen, am 10. Februar 1967]

[VB 60]

Zur Chemie und Stabilität der Blei(IV)-Verbindungen

Von F. Huber^[*]

Die Stabilitäts- und Strukturphänomene bei Pb(IV)- und Pb(II)-Verbindungen lassen sich mit der Tendenz zur Vervollständigung des 6s-Orbitals^[1, 2] („inertes Elektronenpaar“) nicht erklären. Die Deutung der Stabilitätsabnahme der Maximalwertigkeiten in der 3. und 4. Hauptgruppe mit der Abnahme der covalenten Bindungsstärke^[3] befriedigt nur im Fall der Chloride. Eine allgemein gültige Regel lässt sich bei Annahme der Pb(IV)-Verbindungen als intramolekulare Redoxsysteme und bei stärkerer Beachtung des ionischen Bindungsanteils ableiten^[4].

Im Gegensatz zu PbF_4 kann $PbCl_4$ nicht durch direkte Halogenierung von Pb(II)-Halogeniden gewonnen werden; Cl_2 oxidiert nur komplex gebundenes $PbCl_2$, vermutlich gemäß $PbCl_3^{\ominus} + Cl_2 \rightarrow [PbCl_5]^{\ominus}$ und $PbCl_4^{2\ominus} + Cl_2 \rightarrow [PbCl_6]^{2\ominus}$. Aus den isolierten Hexachloroplumbaten(IV) – vorteilhaft aus $[(C_2H_5)_3NH_2][PbCl_6]$ – wird dann $PbCl_4$ hergestellt. $PbBr_4$, PbJ_4 , $M_2[PbBr_6]$ und $M_2[PbJ_6]$ (M = Kation) ließen sich nicht darstellen. Die in der Literatur beschriebenen Verbindungen $[C_9H_7NH_2][PbBr_6]$ und $[C_9H_7NH_2][PbJ_6]$ ^[5] sind Halogenoplumbate(II), die das durch Oxidation freigesetzte Halogen am Chinolinium-Kation $C_9H_7NH^{\oplus}$ addiert enthalten. $PbCl_4$ bildet Komplexe $PbCl_4 \cdot 2Z$, die stabiler sind als $PbCl_4$, sofern Z oxidationsunempfindlich ist [Z = Pyridin, Chinolin, $(C_6H_5)_3PO$]. Komplexe mit Aminen, $(C_6H_5)_3P$, Äthern, usw. zersetzen sich teils schon unterhalb $0^\circ C$ mehr oder weniger schnell. Ähnliche Zusammenhänge zwischen Stabilität und Oxidationsempfindlichkeit des Kations lassen sich bei Hexachloroplumbaten(IV) nachweisen. Die Aminolyse von $PbCl_4$ verläuft über ein Zwischenprodukt, für das die Formel $[NH_4]_2[PbCl_4(NH_2)_2]$ abgeleitet wurde. $PbCl_4$ reagiert mit PCl_5 zu $[PCl_4]_2[PbCl_6]$, mit $SbCl_5$ vermutlich zum Komplex $[PbCl_2][SbCl_6]_2$.

Die Darstellbarkeit und Stabilität von Organoblei-Komplexen hängt von Zahl und Art der am Pb gebundenen anionischen Reste X und organischen Reste R ab. Donator-Acceptor-Komplexe von PbR_4 sind unbekannt, von R_3PbX instabil. Von R_2PbX_2 können, z.B. mit Pyridin, Äthylendiamin und 3-Azapentenyl-1,5-diamin, Komplexe verschiedener Zusammensetzungen gewonnen werden. Die Koordinationszahl (KZ) 6 ist hierbei üblich, die KZ 5 ungewöhnlich; es gibt Hinweise für KZ 8, z.B. bei $[(C_6H_5)_2Pben_3]_2$. $R_2PbHal_2 \cdot 4 C_5H_5N$ ist als ionischer Komplex $[R_2Pb(C_5H_5N)_4]Hal_2$ aufzufassen.

[*] Priv.-Doz. Dr. F. Huber

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen
51 Aachen, Templergraben 55

[1] H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, Z. Physik 36, 36 (1926).

[2] N. V. Sidgwick: Some Physical Properties of the Covalent Link in Chemistry. Oxford University Press, London 1933; Ann. Reports Progr. Chem. 30, 120 (1933).

[3] R. S. Drago, J. physic. Chem. 62, 353 (1958).

[4] F. Huber, unveröffentlicht.

[5] A. Classen u. B. Zahorski, Z. anorg. allg. Chem. 4, 100 (1894).

Stereoisomere Chelate $R_2Pb(ox)_2$ (ox = 8-Hydroxychinolin) können aus R_2XPbox durch Umsetzung mit NH_3 oder mit Hox und NH_3 hergestellt werden. In R_2XPbox ist die Koordinationszahl vom Liganden X, von der Konzentration und der Temperatur abhängig; in Lösung liegt oft KZ 5, in festem Zustand vermutlich KZ 6 vor. Die Verbindungen $R_2Pb(ox)_3$ weichen der KZ 7 dadurch aus, daß zwei ox-Reste zweizähnig und ein ox-Rest nur einzähnig gebunden werden. Bei Versuchen zur Darstellung von Verbindungen des Typs $M[R_2PbX_3]$ bilden sich unter Eliminierung der Alkylreste R in Form von C_2H_6 ($R = CH_3$) bzw. Alkan/Alken-Gemischen ($R = C_2H_5$, etc.) Halogenoplumbate(II) $M[PbX_3]$. [Chemisches Colloquium im I. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin, am 18. November 1966, und Chemisches Colloquium im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität, Berlin, am 21. November 1966]

[VB 51]

Optisches Verhalten der Lösungen von Natrium in Ammoniak bei hohen Drucken

Von U. Schindewolf^[*]

Die Lösungen von Na in NH_3 haben eine kleinere Dichte und eine größere Kompressibilität als reines NH_3 . Dies wird zurückgeführt auf die bei der Dissoziation des Na entstehenden solvatisierten Elektronen ($Na \rightleftharpoons Na^+ + e_{sol}$). Solvatisierte Elektronen sind in einem aus NH_3 -Molekülen gebildeten Hohlraum (Käfig) sitzende Elektronen. Für den Radius der solvatisierten Elektronen ergibt sich aus dem scheinbaren Molvolumen des gelösten Na (60 bis 70 ml/mol; zum Vergleich: reines Na 23 ml/mol) ein Wert um $3,25 \text{ \AA}$.

Die verdünnten Lösungen sind infolge starker Lichtabsorption im roten bis nahen ultravioletten Spektralbereich tiefblau (Maximum der Absorption bei $1,5 \mu$; maximaler Extinktionskoeffizient $4 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Die Absorption wird auf einen Übergang der Elektronen vom 1s- zum 2p-Zustand in einem wasserstoff-ähnlichen Potential zurückgeführt, in Parallel zu Lichtabsorption der F-Zentren (Elektronen auf Anionenplätzen in Ionenkristallen). Die Energie des Überganges ist in 1. Näherung (Kastenpotential) umgekehrt proportional dem Radiusquadrat des den Elektronen zur Verfügung stehenden Hohlraums. Die quantenmechanische Rechnung ergibt unter Verwendung des angegebenen Radius der solvatisierten Elektronen Übereinstimmung mit der gemessenen Übergangsenergie.

Die erhöhte Kompressibilität der Lösungen lässt erwarten, daß die solvatisierten Elektronen stärker kompressibel sind als reines NH_3 . Wegen des Zusammenhangs zwischen dem Radius der solvatisierten Elektronen und der Energie des Elektronenüberganges sollte sich ihre Kompressibilität aus der bei Druckeinwirkung zu erwartenden Verschiebung des Absorptionsmaximums ins Kurzwellige abschätzen lassen. Die Absorptionsspektren verdünnter $Na-NH_3$ -Lösungen bei Drucken bis zu 2000 atm zwischen -60 und $+20^\circ C$ wurden in einer Hochdruckküvette untersucht. Wegen der starken Absorption der Lösungen wurde der Lichtweg kleiner als 10^{-2} cm gehalten.

Die Ergebnisse der Messungen bestätigen die Vorstellungen: bei Druckeinwirkung wird durch Kompression des solvatisierten Elektrons das Absorptionsmaximum zu kürzeren Wellenlängen verschoben ($1000 \text{ \AA}/1000 \text{ atm}$). Dagegen verschiebt sich das Absorptionsmaximum bei Temperatursteigerung ins Langwellige ($1000 \text{ \AA}/40^\circ C$). Diese Verschiebung kann durch eine thermische Ausdehnung der solvatisierten Elektronen gedeutet werden.

Für die Koeffizienten der Kompressibilität und der thermischen Ausdehnung der solvatisierten Elektronen erhält man

[*] Doz. Dr. U. Schindewolf
Institut für Kernverfahrenstechnik
der Technischen Hochschule
75 Karlsruhe

aus diesen Messungen Werte ($6,5 \cdot 10^{-5}$ atm $^{-1}$ bzw. $3,0 \cdot 10^{-2}$ Grad $^{-1}$), die größer sind als die für reines NH₃ ($4,0 \cdot 10^{-5}$ atm $^{-1}$ und $1,9 \cdot 10^{-2}$ Grad $^{-1}$). Die solvatisierten Elektronen stehen damit im Gegensatz zu normalen solvatisierten Ionen, deren Kompressibilität und thermische Ausdehnung kleiner sind als die des solvatisierenden Lösungsmittels.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 20. Januar 1967] [VB 65]

Biosynthese aromatischer Systeme

Von G. Billek [*]

Aromatische Naturstoffe entstehen fast ausnahmslos auf folgenden Wegen:

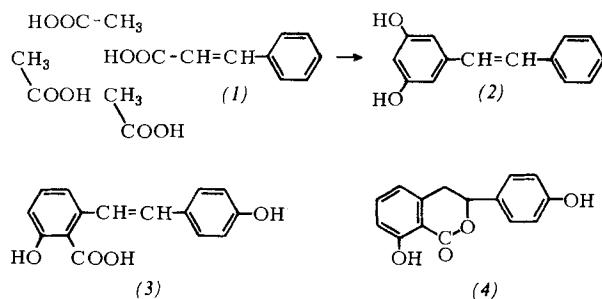
1. Durch Kondensation von Acetat- und Malonateinheiten („Polyacetat-Regel“ [1]).
2. Aus Zwischenstufen des Kohlenhydratstoffwechsels über Shikimi-, Chorismin- und Prephensäure („Shikimisäure-Weg“ [2]). Beispiele sind die aromatischen Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin und deren Desaminierungsprodukte Zimtsäure und *p*-Cumarsäure.

Am Beispiel der pflanzlichen Stilbene wird gezeigt, daß beide Reaktionswege gemeinsam zum Aufbau eines aromatischen Naturstoffs beitragen können.

Mehr als die Hälfte der 14 Stilben-Derivate, die heute als Inhaltsstoffe höherer Pflanzen bekannt sind, wurde auf ihre Biosynthese untersucht [3]. Die Synthese verläuft selbst in sehr verschiedenen Pflanzenarten stets analog, und zwar durch Kondensation einer Zimtsäure (1) mit drei Acetat-Einheiten, wobei nach Abspaltung einer Carboxygruppe das 3,5-Di-

hydroxystilben (2) (Pinosylvin) entsteht. Hydroxylierte Zimtsäuren (*p*-Cumarsäure, 2,4-Dihydroxyzimtsäure, Kaffeesäure und Isoferulasäure) bilden die entsprechend substituierten 3,5-Dihydroxystilbene Resveratrol (3,5,4'-Trihydroxy-), Oxyresveratrol (3,5,2',4'-Tetrahydroxy-), Piceatannol (3,5,3',4'-Tetrahydroxy-) und Rhapontigenin (3,5,3'-Trihydroxy-4'-methoxystilben).

Ohne Abspaltung einer Carboxygruppe, aber mit intermediärer Reduktion, verläuft die Biosynthese der Hydrangeasäure (3) und des Hydrangenols (4).



Die in höheren Pflanzen weit verbreiteten Benzoesäuren entstehen nicht, wie früher angenommen, durch Aromatisierung von Dehydroshikimisäure oder Shikimisäure, sondern durch Abbau von Zimtsäuren [4]. Im Verlauf der Biosynthese hydroxylierter Benzoesäuren kann das Substitutionsmuster bereits auf der Stufe der Zimtsäuren festgelegt werden, denn Übergänge wie *p*-Cumarsäure \rightarrow 4-Hydroxybenzoesäure oder Ferulasäure \rightarrow Vanillinsäure sind bekannt. Hingegen wurde für die Biosynthese der Gentisinsäure die Reaktionsfolge Zimtsäure \rightarrow Benzoesäure \rightarrow Salicylsäure \rightarrow Gentisinsäure nachgewiesen, d.h. in einigen Fällen tritt die Hydroxylierung erst auf der Stufe der Benzoesäuren ein [5].

[Vortrag im Chemischen Staatsinstitut Hamburg, am 24. Februar 1967]

[VB 67]

[1] A. J. Birch, Fortschr. Chem. org. Naturst. 14, 186 (1957); F. Lynen u. M. Tada, Angew. Chem. 73, 513 (1961).

[*] Doz. Dr. G. Billek

Unilever-Forschungslaboratorium
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

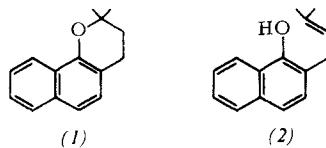
- [2] D. B. Sprinson, Adv. Carbohydrate Chem. 15, 235 (1960).
[3] G. Billek u. H. Kindl, Mh. Chem. 92, 493 (1961); 93, 814 (1962); G. Billek u. W. Ziegler, ibid. 93, 1430 (1962); G. Billek u. A. Schimpl, ibid. 93, 1457 (1962).

[4] H. Kindl u. G. Billek, Österr. Chem.-Ztg. 63, 290 (1962); Mh. Chem. 95, 1044 (1964).

[5] G. Billek u. F. P. Schmook, unveröffentlicht.

RUNDSCHEAUF

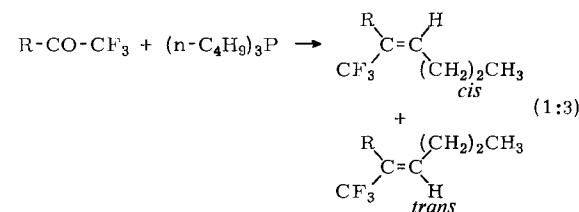
Eine biogenetisch wichtige Komponente des Teakholzes ist 2,2-Dimethylbenzo[*h*]chroman (1), wie H. W. Sandermann und M. H. Simatupang fanden. Mit der Isolierung von (1) (Fp des Pikrats: 135–137 °C) wird eine frühere Hypothese gestützt, wonach 2-Prenyl-1-naphthol (2) Vorstufe der verschiedenen prenyl-substituierten Naphthochinone, des Tectols, des DehydroTECTols und eventuell auch der 2-Methylanthrachinone ist. Wahrscheinlich wird also der Prenylrest



schon auf einer 2-Naphthol-, nicht aber erst auf einer Naphthochinon-Stufe eingeführt. / Naturwissenschaften 54, 118 (1967) / –Jg. [Rd 689]

Die Reaktion von Aryl-trifluormethylketonen mit Trialkylphosphinen untersuchten D. J. Burton, F. E. Herkes und K. J. Klabunde. Hierbei werden in siedendem n-Hexan (20 Std.) unter Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffs des Ketons durch eine Alkylen-Gruppe Trifluormethylolefine gebildet. Octa-

nal, Benzaldehyd oder Acetophenon reagieren unter diesen Bedingungen nicht. In den Trifluormethylketonen ist der elektrophile Charakter des Carbonyl-Kohlenstoffs durch die elektronenentziehende Wirkung der CF₃-C-Gruppe erhöht. Triphenylphosphin reagiert nicht.



Die Reaktion ist das erste Beispiel einer Olefinierung bei der Umsetzung zwischen einem Keton und einem Trialkylphosphin (Ausbeute mit R = C₆H₅: 43%; R = p-CH₃–C₆H₄: 64%). / J. Amer. chem. Soc. 88, 5042 (1966) / –Ma. [Rd 639]

Über den Edman-Abbau von Peptiden, die an Träger gebunden sind, berichtet R. A. Laursen. Das am N-terminalen Ende mit Methylisothiocyanat geschützte Peptid wird in Dimethylformamid mit *N,N'*-Carbonyldiimidazol aktiviert, mit einem substituierten Polystyrol-Träger gekoppelt und mit Trifluor-