

zum Spiran nur bei Kondensationsprodukten vom Typ (3) erwartet werden kann; sie wurde jedoch auch bei diesen nicht beobachtet.

[\*] Dr. C. Schiele  
AEG-Telefunken, Forschungsinstitut  
79 Ulm, Postfach 627

- [1] C. Schiele, M. Ruch u. D. Hendriks, *Tetrahedron* 23, 3733 (1967).  
 [2] R. Wizinger u. H. Wenning, *Helv. chim. Acta* 23, 247 (1940).  
 [3] C. Schiele u. D. Staudacher, *Tetrahedron*, im Druck.

### Zur Berechnung von Substituentenkonstanten aus spektroskopischen Daten

Von G. P. Schiemenz [\*]

Die  $\sigma$ -Konstanten der Hammett-Beziehung sind Maßzahlen für den elektronischen Gesamteffekt von Substituenten X am aromatischen Ring. Sie werden aus den Logarithmen der Gleichgewichts- (lg K) oder Geschwindigkeitskonstanten (lg k) von Reaktionen an einem Zweitsubstituenten Y gewonnen, d.h. aus Differenzgrößen, in welche die Eigenschaften zweier Spezies eingehen (Edukt und Produkt bzw. Edukt und Übergangszustand). Die Gültigkeit der Hammett-Beziehung setzt einen gleichartigen Einfluß von X in beiden Spezies voraus. Notwendigerweise müssen sich dann  $\sigma$ -Werte für X auch aus den Eigenschaften der Gruppen Y in nur einer Spezies gewinnen lassen. Hierzu wurde wiederholt die Lage einer IR-Valenzschwingungsbande oder eines NMR-Signals von Y herangezogen<sup>[1]</sup> und dabei meist eine Linearfunktion zwischen  $\tilde{\nu}$  bzw.  $\delta$  und  $\sigma$  von X postuliert. Bei *p*-X-substituierten Benzoesäuren<sup>[2,3]</sup>, ihren Estern<sup>[3]</sup> und Nitrilen<sup>[2-4]</sup> sowie Benzaldehyden<sup>[3]</sup> und Nitrobenzolen<sup>[3]</sup> bilden jedoch die Meßpunkte keine Gerade über den gesamten  $\sigma$ -Bereich.

Die numerischen Werte von  $\sigma$  sind so gewählt, daß der induktive und der mesomere Effekt per Definition lg K (k) gleich stark beeinflussen. Dies kann für andere Meßgrößen nicht vorausgesetzt werden. In die Bindungsordnung und damit Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  einer Valenzschwingungsbande von  $-M$ -Substituenten greifen  $+M$ -Substituenten andersartig – und zwar wohl stärker – ein als nur induktiv wirksame Gruppen, denen sich die  $-M$ -Substituenten näherungsweise anschließen. Postuliert man eine jeweils lineare, aber unterschiedlich starke Abhängigkeit von  $\tilde{\nu}$  von den Teilgliedern  $\sigma_{+M}$ ,  $\sigma_{-M}$  und  $\sigma_I$  der Konstante  $\sigma$ , so ist Gl. (1) mit  $a > b \approx c$  anzusetzen.

$$\tilde{\nu} = a \cdot \sigma_{+M} + b \cdot \sigma_{-M} + c \cdot \sigma_I + d \quad (1)$$

Für  $\sigma < 0$  gilt  $\sigma_{-M} = 0$  sowie außer bei Alkylgruppen meist  $|\sigma_{+M}| > |\sigma_{-I}|$ , also  $|a \cdot \sigma_{+M}| \gg |c \cdot \sigma_{-I}|$ .  $\sigma_{-I}$  ist bei den gängigen  $+M/-I$ -Gruppen von ähnlicher Größe und kann daher in einen konstanten und einen kleineren variablen Anteil zerlegt werden ( $\sigma_{-I} = \sigma_I^\circ + \Delta \sigma_I$ );  $\sigma_I^\circ$  sei als Mittel aller  $\sigma_{-I}$ -Werte

definiert, so daß  $\Delta \sigma_I$  von wechselndem Vorzeichen ist. Gl. (1) nimmt dann die Form

$$\tilde{\nu} = a \cdot \sigma_{+M} + c \cdot \Delta \sigma_I + c \cdot \sigma_I^\circ + d$$

an.  $c \cdot \sigma_I^\circ$  kann in die Konstante d einbezogen und  $c \cdot \Delta \sigma_I$  neben dem sehr viel größeren  $a \cdot \sigma_{+M}$  vernachlässigt werden. Für  $\sigma < 0$  ist demnach außer für Alkylgruppen eine Gerade der Steigung a zu erwarten. Die Bedingungen für  $\sigma > 0$  ( $\sigma_{+M} = 0$ ,  $b \approx c$ ,  $\sigma_{-M} + \sigma_I = \sigma$ ) liefern näherungsweise die Gleichung  $\tilde{\nu} = b \cdot \sigma + d$ , d.h. eine Gerade mit der geringeren Steigung b. Bei den Halogenen ist  $|\sigma_{+M}| < |\sigma_{-I}|$  und folglich  $|a \cdot \sigma_{+M}| \approx |c \cdot \sigma_{-I}|$ , so daß  $\tilde{\nu}$  besonders niedrig liegen sollte. Die Ableitung fordert also eine steile Gerade im Bereich  $\sigma < 0$  und eine flachere Gerade für  $\sigma > 0$ , die sich gegen  $\sigma = 0$  schneiden; die Meßpunkte der Halogene liegen nennenswert, die von Alkylgruppen geringfügig unter den Geraden. Diesem Bild entsprechen – mit eigenen Werten für a und b für jede Stoffklasse – im wesentlichen die experimentellen Befunde. Ähnliches gilt für NMR-Signale.

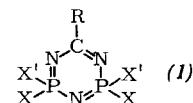
[\*] Priv.-Doz. Dr. G. P. Schiemenz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

- [1] Beispielsweise H. H. Jaffé, *Chem. Reviews* 53, 191 (1953); C. N. R. Rao u. R. Venkataraghavan, *Canad. J. Chem.* 39, 1775 (1961) (IR-Spektren); R. E. Klinck u. J. B. Stothers, *Canad. J. Chem.* 40, 1071 (1962) (NMR-Spektren).  
 [2] M. S. C. Flett, *Trans. Faraday Soc.* 44, 767 (1948).  
 [3] G. P. Schiemenz, Vorträge in Clausthal (12. Juni 1965), Mülheim/Ruhr (30. April 1966) und Halle/Saale (25. Nov. 1966).  
 [4] O. Exner u. K. Boček, *Tetrahedron Letters* 1967, 1433.

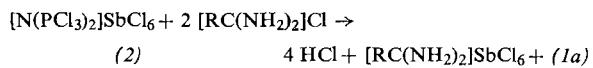
### Substituierte Diphospho-1,3,5-triazine

Von A. Schmidpeter (Vortr.), J. Ebeling und N. Schindler [\*]

*P*-alkyl- und -arylstituierte Diphospho-1,3,5-triazine (1) werden durch Cyclo kondensation von Imidodiphosphinsäure-trichloriden mit Amidiniumchloriden<sup>[1]</sup> oder Transaminierung von Diphenylamidinen mit Aminodiphosphazenen<sup>[2]</sup> erhalten, tetrachlorsubstituierte Diphosphatriazine (1a) am besten durch Zusammenschmelzen oder -sintern von Bis(trichlorphosphor)nitrid-hexachloroantimonaten (2) mit überschüssigem Amidiniumchlorid.



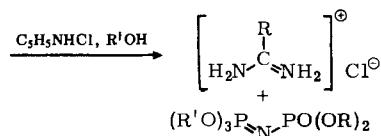
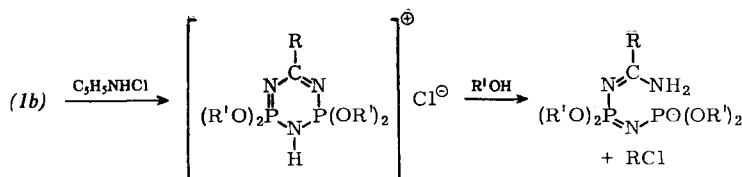
- (a)  $X = X' = Cl$ ; R = Alkyl, Aryl  
 (b)  $X = X' = OR'$ ; R = Alkyl, Aryl  
 (c)  $X = R = C_6H_5$ ;  $X' = Cl$



Das Ringgerüst (1) ist gegen nucleophilen Angriff stabil; mit Aminen bzw. Alkoholaten können die Chloratome am Phosphor gegen Amino-, Alkoxy- oder Aryloxyreste ausgetauscht werden. Bei der Substitution mit Alkohol/Pyridin kann der Ring alkoholisiert werden. Erster Schritt ist eine Protonenübertragung vom Pyridiniumchlorid.

Die verschieden substituierten Derivate von (1) scheinen durchweg in 3-Stellung protoniert zu werden, jedenfalls weisen  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren die Diphospho-1,3,5-triazinium-Ionen als symmetrisch aus. Die kinetisch kontrollierte Methylierung tritt dagegen regelmäßig in 1-Stellung ein.

(1c) entsteht bei der Cyclo kondensation als Gemisch der *cis*- und *trans*-Form. Bei der nucleophilen Substitution bleibt das Isomerenverhältnis im allgemeinen innerhalb der NMR-



spektroskopisch erkennbaren Grenzen erhalten. Die Substitution erfolgt also nach einem einheitlichen Mechanismus.

Die in der Reihenfolge  $R:H > CH_3 > C_6H_5CH_2 > C_6H_5 > N(CH_3)_2 > NH_2$  abnehmende Abschirmung des Phosphors wird offenbar dominierend durch einen auf das Ringsystem zurückgehenden Anisotropie-Term bestimmt.

[\*] Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. J. Ebeling und Dipl.-Chem. N. Schindler  
Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
8 München 2, Meiserstraße 1

- [1] A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967).  
[2] A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 534 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 565 (1967).

### Adenosyl-B<sub>12</sub>; zur enzymatischen Synthese und Funktion

Von R. R. Schmidt [\*]

Nach neueren Untersuchungen über die enzymatische Synthese von Adenosyl-B<sub>12</sub> [\*\*], ausgehend von Vitamin B<sub>12</sub> oder Hydroxcobalamin (B<sub>12a</sub>), wird das intermediäre Auftreten des außerordentlich nucleophilen Hydridocobalamins (B<sub>12s</sub>) nahegelegt. Dieses reagiert im zweiten Schritt mit ATP als adenosylierendem Agens unter Bildung von Adenosyl-B<sub>12</sub>.

In enger Anlehnung an die enzymatischen Befunde unternahmen wir Modelluntersuchungen zum Mechanismus der enzymatischen Reduktion von Vitamin B<sub>12</sub> oder B<sub>12a</sub> zu B<sub>12s</sub>. Durch die Untersuchungen sollte vor allem geklärt werden, wie die Reduktion von B<sub>12a</sub> (Oxidationsstufe des Co = + 3) zu B<sub>12s</sub> (Oxidationsstufe des Co = + 1) abläuft: ob als Einstufenreaktion unter gleichzeitiger Übertragung von zwei Elektronen durch das Reduktionsmittel oder als Zweistufenreaktion unter Übertragung von jeweils nur einem Elektron. Im letzten Fall würde als Zwischenprodukt reduziertes Cobalamin (B<sub>12r</sub>, Oxidationsstufe des Co = + 2) auftreten. Zur Reduktion wurden u.a. Thiole eingesetzt, die als Reduktionsmittel im enzymatischen System fungieren [1]. Wir fanden, daß die Reduktion als Einstufenreaktion abläuft. Die Reduktion von B<sub>12a</sub> zu B<sub>12s</sub> mit Thioredoxin [2] und anderen biochemischen Reduktionssystemen [3] tritt demnach nicht in der Natur auf.

Die Funktion von Adenosyl-B<sub>12</sub> in der enzymatischen Synthese ist nach wie vor ungewiß. Untersuchungen über modifizierte Cobalamine sollten Hinweise für die mechanistische Interpretation der Coenzym-B<sub>12</sub>-katalysierten Reaktionen liefern. Da die Co-C-Bindung, mit der der Adenosylrest an das Co gebunden ist, und die 5'-Wasserstoffatome des Adenosylrestes eine zentrale Rolle in der mechanistischen Diskussion spielen, wurden 5'-modifizierte Adenosinderivate synthetisiert mit dem Ziel, sie in entsprechend modifiziertes Adenosyl-B<sub>12</sub> zu überführen und im enzymatischen Verhalten zu testen.

[\*] Dr. R. R. Schmidt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14/16

[\*\*]  $\alpha$ -(5,6-Dimethylbenzimidazolyl)desoxyadenosyl-cobamid.

[1] G. A. Walker, S. Murphy, R. R. Schmidt u. F. M. Huennekens, Federat. Proc. 26, 343 (1967).

[2] H. Weißbach, N. Brot u. W. Lovenberg, J. biol. Chemistry 241, 317 (1966).

[3] E. Vitzls, G. A. Walker u. F. M. Huennekens, Biochem. biophys. Res. Commun. 15, 372 (1964).

### Über ternäre Alkali- und Erdalkalifluoride des Neptuniums, Plutoniums und Americiums

Von H. Schmutz (Vortr.), M. Salzer und C. Keller [\*]

Ternäre Fluoride der drei- und vierwertigen Actinidenelemente Neptunium, Plutonium und Americium unterschiedlicher Zusammensetzung und Struktur wurden durch Festkörper- und Fällungsreaktionen dargestellt. Als Ausgangskomponenten dienten die binären Fluoride, Carbonate oder Oxide. Die Reaktionen wurden bei 350 bis 1000 °C im HF/N<sub>2</sub>-Strom durchgeführt, dem teilweise H<sub>2</sub> bzw. O<sub>2</sub> zugemischt wurde, um drei- bzw. vierwertige Actinidenverbindungen zu erhalten.

Erwartungsgemäß erwiesen sich die in den Systemen MF-MF<sub>3</sub> (M<sup>I</sup> = Na,K; M<sup>III</sup> = Pu,Am) gefundenen Verbindungen wie NaAmF<sub>4</sub>, KAmF<sub>4</sub>, KAm<sub>2</sub>F<sub>7</sub> und ebenso die entsprechenden Plutoniumverbindungen als isostrukturell mit den formelgleichen ternären Fluoriden der leichteren Seltenen Erden. Versuche, die analogen Np(III)-Verbindungen darzustellen, verliefen erfolglos, da eine Oxidation von Np(III) zu Np(IV) nicht verhindert werden konnte. Durch direkte Synthese gelang die Reindarstellung der Np(IV)-Doppelfluoride LiNpF<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>NpF<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>Np<sub>6</sub>F<sub>31</sub> (M<sup>I</sup> = Na,K,Rb) und der analogen Pu(IV)-Verbindungen. Sie sind isostrukturell mit den gleichartigen ternären Fluoriden des Thoriums und Urans. Das Molvolumen der dargestellten Verbindungen nimmt mit steigender Ordnungszahl der Actinidenelemente ab.

Die Doppelfluoride des Typs M<sup>II</sup>M<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> (M<sup>II</sup> = Ca,Sr,Ba,Pb und M<sup>IV</sup> = Np; bzw. M<sup>II</sup> = Ca,Sr und M<sup>IV</sup> = Pu) kristallisieren im hexagonalen LaF<sub>3</sub>-Gitter mit statistischer Verteilung von M<sup>II</sup> und M<sup>IV</sup>. Untersuchungen in den Systemen SrF<sub>2</sub>-SrM<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> (M<sup>IV</sup> = Np,Pu) bei 950 °C ergaben, daß sich unter Ausbildung von Anionenfehlstellen im Gitter 26 bis 27 Mol-% SrF<sub>2</sub> in SrM<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> lösen. Die Löslichkeit von SrF<sub>2</sub> in SrM<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> ist praktisch unabhängig vom M(IV)-Kation. Bei Fällungen aus wässrigen Lösungen wurden stets die stöchiometrischen Verbindungen erhalten.

[\*] Dr. H. Schmutz, Dr. M. Salzer und Priv.-Doz. Dr. C. Keller  
Lehrstuhl für Radiochemie, Universität Karlsruhe und  
Institut für Radiochemie, Gesellschaft für Kernforschung,  
Kernforschungszentrum  
75 Karlsruhe

### Carboran-bis(sulfenylchloride) in Polymerisationsreaktionen [\*\*]

Von N. S. Semenuk, S. Papetti und H. A. Schroeder (Vortr.) [\*]

Wir versuchten, Carborane mit einem B<sub>10</sub>C<sub>2</sub>-Grundgerüst (Ikosaeder) als Bausteine für thermisch beständige Kunststoffe zu benutzen. Zum Beispiel wurden Polymere hergestellt, in denen m-Carboran-Einheiten durch einzelne Kohlenstoff- oder Phosphoratome verbunden sind.

Es wurden jetzt erstmalig Carboran-Polymeren mit Schwefelbrücken erhalten, die sich vom m-B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>C<sub>2</sub>(SCl)<sub>2</sub> ableiten. Das Bis(sulfenylchlorid) ist durch Chlorieren von m-B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>C<sub>2</sub>(SH)<sub>2</sub> leicht zugänglich und eignet sich zum Aufbau mehrerer Polymersysteme, da die Chloratome leicht in nucleophilen Reaktionen umsetzbar sind. Die Überführung in Polysulfide, (—CB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>C—S—)<sub>x</sub> (1), und Polydisulfide, (—S—CB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>C—S—)<sub>x</sub>, gelang z.B. durch Umsetzung mit dem

[\*] Dr. N. S. Semenuk, Dr. S. Papetti und Dr. H. A. Schroeder  
Olin Research Center, Chemicals Group  
New Haven, Conn. (USA), 275 Winchester Avenue

[\*\*] Wir danken dem Office of Naval Research für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.