

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 σ -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 σ -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^[1] und dabei meist eine Linearfunktion zwischen $\tilde{\nu}$ bzw. δ und σ von X postuliert. Bei *p*-X-substituierten Benzoesäuren^[2,3], ihren Estern^[3] und Nitrilen^[2-4] sowie Benzaldehyden^[3] und Nitrobenzolen^[3] bilden jedoch die Meßpunkte keine Gerade über den gesamten σ -Bereich.

Die numerischen Werte von σ 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 σ_{+M} , σ_{-M} und σ_I der Konstante σ , 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 $|a \cdot \sigma_{+M}| \gg |c \cdot \sigma_{-I}|$. σ_{-I} ist bei den gängigen +M/-I-Gruppen von ähnlicher Größe und kann daher in einen konstanten und einen kleineren variablen Anteil zerlegt werden ($\sigma_{-I} = \sigma_I^\circ + \Delta\sigma_I$); σ_I° sei als Mittel aller σ_{-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. Clinck u. J. B. Stothers, *Canad. J. Chem.* 40, 1071 (1962) (NMR-Spektren).

[2] M. S. C. Flett, *Trans. Faraday Soc.* 44, 767 (1948).

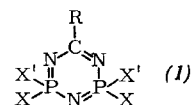
[3] G. P. Schiemenz, Vorträge in Clausthal (12. Juni 1965), Mülheim/Ruhr (30. April 1966) und Halle/Saale (25. Nov. 1966).

[4] O. Exner u. K. Boček, *Tetrahedron Letters* 1967, 1433.

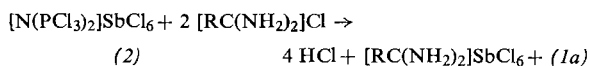
Substituierte Diphospha-1,3,5-triazine

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

P-alkyl- und -arylsubstituierte Diphospha-1,3,5-triazine (1) werden durch Cyclokondensation von Imidodiphosphinsäure-trichloriden mit Amidiniumchloriden^[1] oder Transaminierung von Diphenylamidinen mit Aminodiphosphazenen^[2] erhalten, tetrachlorsubstituierte Diphosphatriazine (1a) am besten durch Zusammenschmelzen oder -sintern von Bis(trichlorphosphor)nitrid-hexachloroantimonaten (2) mit überschüssigem Amidiniumchlorid.



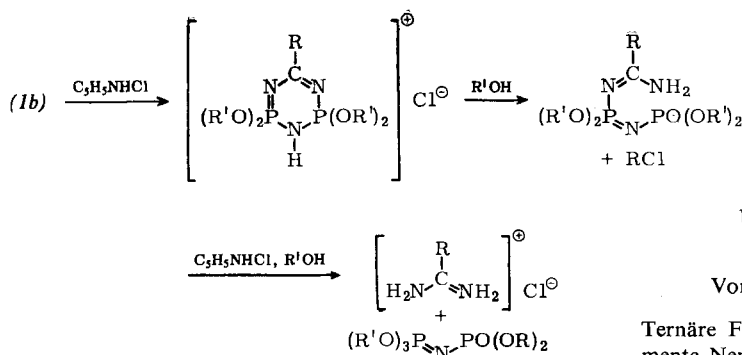
- (a) $X = X' = \text{Cl}$; R = Alkyl, Aryl
(b) $X = X' = \text{OR}'$; R = Alkyl, Aryl
(c) $X = \text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $X' = \text{Cl}$



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 alkoholysiert werden. Erster Schritt ist eine Protonenübertragung vom Pyridiniumchlorid.

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

(1c) entsteht bei der Cyclokondensation 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 $\text{R:H} > \text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{NH}_2$ 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-B₁₂; zur enzymatischen Synthese und Funktion

Von R. R. Schmidt [*]

Nach neueren Untersuchungen über die enzymatische Synthese von Adenosyl-B₁₂ [**], ausgehend von Vitamin B₁₂ oder Hydroxocobalamin (B_{12a}), wird das intermediäre Auftreten des außerordentlich nucleophilen Hydridocobalamins (B_{12s}) nahegelegt. Dieses reagiert im zweiten Schritt mit ATP als adenosylierendem Agens unter Bildung von Adenosyl-B₁₂.

In enger Anlehnung an die enzymatischen Befunde unternehmen wir Modelluntersuchungen zum Mechanismus der enzymatischen Reduktion von Vitamin B₁₂ oder B_{12a} zu B_{12s}. Durch die Untersuchungen sollte vor allem geklärt werden, wie die Reduktion von B_{12a} (Oxidationsstufe des Co = +3) zu B_{12s} (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_{12r}, 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_{12a} zu B_{12s} mit Thioredoxin [2] und anderen biochemischen Reduktionssystemen [3] tritt demnach nicht in der Natur auf. Die Funktion von Adenosyl-B₁₂ in der enzymatischen Synthese ist nach wie vor ungewiß. Untersuchungen über modifizierte Cobalamine sollten Hinweise für die mechanistische Interpretation der Coenzym-B₁₂-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-B₁₂ zu überführen und im enzymatischen Verhalten zu testen.

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

[**] α -(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. Vitols, 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/N₂-Strom durchgeführt, dem teilweise H₂ bzw. O₂ zugemischt wurde, um drei- bzw. vierwertige Actinidenverbindungen zu erhalten.

Erwartungsgemäß erwiesen sich die in den Systemen MF-MF₃ (M^I = Na, K; M^{III} = Pu, Am) gefundenen Verbindungen wie NaAmF₄, KAmF₄, KAm₂F₇ 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 LiNpF₅, Na₂NpF₆, M₇Np₆F₃₁ (M^I = 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^{II}M^{IV}F₆ (M^{II} = Ca, Sr, Ba, Pb und M^{IV} = Np; bzw. M^{II} = Ca, Sr und M^{IV} = Pu) kristallisieren im hexagonalen LaF₃-Gitter mit statistischer Verteilung von M^{II} und M^{IV}. Untersuchungen in den Systemen SrF₂-SrM^{IV}F₆ (M^{IV} = Np, Pu) bei 950 °C ergaben, daß sich unter Ausbildung von Anionenfehlstellen im Gitter 26 bis 27 Mol-% SrF₂ in SrM^{IV}F₆ lösen. Die Löslichkeit von SrF₂ in SrM^{IV}F₆ 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(sulphenylchloride) in Polymerisationsreaktionen [**]

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

Wir versuchten, Carborane mit einem B₁₀C₂-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-Polymere mit Schwefelbrücken erhalten, die sich vom *m*-B₁₀H₁₀C₂(SCl)₂ ableiten. Das Bis(sulphenylchlorid) ist durch Chlorieren von *m*-B₁₀H₁₀C₂(SH)₂ leicht zugänglich und eignet sich zum Aufbau mehrerer Polymersysteme, da die Chloratome leicht in nucleophilen Reaktionen umsetzbar sind. Die Überführung in Polysulfide, (—CB₁₀H₁₀C—S—)_x (I), und Polydisulfide, (—S—CB₁₀H₁₀C—S—)_x, 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.