

Kristallchemische Aspekte der Gasphasensynthese ikosaedrischer Bor- und Borid-Strukturen

Von Eberhard Amberger^[*]

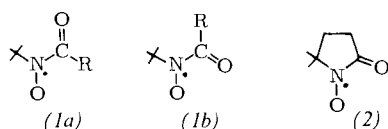
Bei der Pyrolyse von reinen Borhalogeniden und H₂ in einem Temperaturbereich, in dem das Kristallwachstum von der Kinetik abhängt (900–1500°C), scheidet sich elementares Bor ab: Neben glasig-amorphem Bor bilden sich aus der langen Reihe der als „Bormodifikationen“ in der Literatur beschriebenen Gitter nur das α -rhomboedrische und das II-tetragonale Gitter. Da alle Gitter des Bors und der borreichen Boride B₁₂-Ikosaeder als Bausteine enthalten, ist die Raumerfüllung gering. Bei Zusatz geringer Mengen an Fremdgasen (AlBr₃, CH₄, SiBr₄, N₂, PBr₃) zum Synthesegas besetzen einzelne Fremdatome die Gitterlücken. Die Atome Al, C, Si, N und P induzieren, wenn in sehr geringer Menge eingebaut, das β -rhomboedrische Gitter. Bei stärkerem Fremdatom-Einbau bildet sich das I-tetragonale Gitter [z. B. (B₁₂)₄B₂C, (B₁₂)₄B₂C₂, (B₁₂)₄C₃, (B₁₂)₄B₂N₁₋₂]. Bei noch stärkerem Einbau weitet sich der Rhomboederwinkel der α -rhomboedrischen Zelle zur „B₁₃C₂“-Zelle („Borcarbid-Struktur“) auf (z. B. B₁₂BC₃, B₁₂B_{2.45}P_{0.55}, B₁₂P_{1.5}).

[*] Prof. Dr. E. Amberger
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

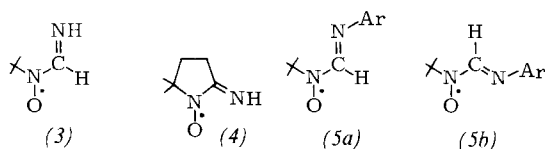
ESR-spektroskopische Untersuchungen an Acyl- und Azomethin-nitroxiden

Von H. G. Aurich (Vortr.), J. Trösken und H. Forster^[*]

In den ESR-Spektren der Radikale (1), R=CH₃, C₂H₅, (CH₃)₂CH und (CH₃)₃C, ändern sich die Stickstoff-Kopplungskonstanten mit wachsender Größe von R praktisch nicht. Daraus kann geschlossen werden, daß diese Radikale in der E-Konformation (1a) und nicht in der Z-Konformation (1b) vorliegen.

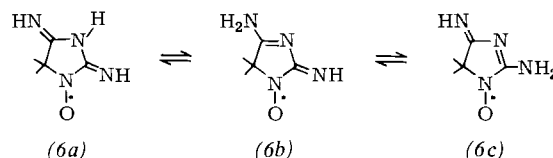


Für (1), R=CH₃, und die Nitroxide (2)–(4) findet man in aprotischen Lösungsmitteln ein Ansteigen der Stickstoff-Kopplungskonstanten mit wachsender Polarität des Lösungsmittels (Korrelation mit E_T-Werten). In protonischen Lösungsmitteln tritt dagegen der erwartete Anstieg der Kopplungskonstanten nicht ein; das wird auf eine bevorzugte Bildung von Wasserstoffbrücken mit der Carbonyl- bzw. Iminogruppe zurückgeführt.



[*] Prof. Dr. H. G. Aurich, Dipl.-Chem. J. Trösken und Dipl.-Chem. H. Forster
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

Die ESR-Spektren von (5) lassen dagegen in stärker polaren Lösungsmitteln eine zweite Radikal-Spezies erkennen, woraus auf das Vorliegen der beiden Konformeren (5a) und (5b) geschlossen werden kann.



Für das Porphyrexid (6), das als (6a)–(6c) vorliegen kann, wurde durch Deuterierung und ¹⁵N-Markierung des Stickstoffs in 2-Stellung nachgewiesen, daß in einer Reihe von aprotischen Lösungsmitteln die Formen (6a) und/oder (6b) mit der exocyclischen 2-Iminogruppe überwiegen.

Konformationsanalysen an metallorganischen Lanthanoid- und Actinoidkomplexen mit Hilfe ihrer „paramagnetisch aufgefächerten“ ¹H-NMR-Spektren

Von Reinhard von Ammon (Vortr.), R. D. Fischer und Basil Kanellakopulos^[*]

Die Organometall-Komplexe (C₅H₅)₃PrCNC₆H₁₁ (1), (C₅H₅)₃UOC₆H₁₁ (2) und (C₅H₅)₃UO-Cholesteryl (3) zeigen stark auseinandergezogene ¹H-NMR-Spektren. Die positiven und negativen paramagnetischen Verschiebungen werden vom Zentralmetall verursacht, das infolge der f²-Konfiguration (Pr³⁺: 4f², U⁴⁺: 5f²) eine für NMR-Untersuchungen besonders günstige Elektronenrelaxation besitzt.

In den Spektren von (1), (2) und (3) lassen sich sämtliche Cyclohexyl-Protonen sichtbar machen und durch Korrelation mit ihren Geometriefaktoren zuordnen, da die paramagnetische Verschiebung ausschließlich auf die Pseudokontakt-Wechselwirkung zurückgeführt werden kann. Die einzige Ausnahme stellt das α -Proton von (2) und (3) dar, dessen Verschiebung auch einen erheblichen Fermi-Kontakt-Anteil enthält. Bei (1) ist der ΔG -Wert für die Ring-inversion direkt aus Intensitätsmessungen bei tiefen Temperaturen erhältlich. Außerdem ergeben sich strukturelle Informationen.

[*] Dr. R. v. Ammon und Dr. B. Kanellakopulos
Kernforschungszentrum, Institut für Heiße Chemie
75 Karlsruhe, Postfach 947
Priv.-Doz. Dr. R. D. Fischer
Anorganisch-chemisches Laboratorium der
Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

Die Bestimmung der relativen Elektronendichte am Be-Kern in verschiedenen chemischen Verbindungen, gemessen als Änderung der EC-Halbwertszeit des ⁷Be

Von D. C. Aumann (Vortr.), H. W. Johlige und H.-J. Born^[*]

Die Änderung der EC-Zerfallskonstante des ⁷Be in verschiedenen chemischen Verbindungen wurde mit einer

[*] Dr. D. C. Aumann, Dr. H. W. Johlige und Prof. Dr. H.-J. Born
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München
8046 Garching

Differenz-Ionisationskammer gemessen. Die Ergebnisse sind:

$$\begin{aligned}\lambda(\text{BeO}) - \lambda(\text{BeF}_2)_{\text{amorph}} &= (1.130 \pm 0.058) \times 10^{-3} \lambda(\text{Be}) \\ \lambda(\text{BeO}) - \lambda(\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6) &= (-0.724 \pm 0.057) \times 10^{-3} \lambda(\text{Be}) \\ \lambda(\text{BeO}) - \lambda(\text{BeBr}_2) &= (1.472 \pm 0.063) \times 10^{-3} \lambda(\text{Be}) \\ \lambda(\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6) - \lambda(\text{BeF}_2)_{\text{amorph}} &= (1.852 \pm 0.082) \times 10^{-3} \lambda(\text{Be}) \\ \lambda(\text{BeO}) - \lambda(\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2) &= (0.795 \pm 0.074) \times 10^{-3} \lambda(\text{Be}) \\ \lambda(\text{BeO}) - \lambda(\text{Be}^{2+}(\text{OH}_2)_4) &= (-0.374 \pm 0.077) \times 10^{-3} \lambda(\text{Be}) \\ \lambda(\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2) - \lambda(\text{Be}^{2+}(\text{OH}_2)_4) &= (-1.169 \pm 0.106) \times 10^{-3} \lambda(\text{Be})\end{aligned}$$

Die Zerfallskonstante des ^7Be ist der Elektronendichte am Be-Kern proportional. Mit diesen Resultaten kann deshalb eine Skala für die relative Elektronendichte am Be-Kern in verschiedenen chemischen Verbindungen aufgestellt werden.

Umwandlung von Flavonolen mit einem Enzym aus *Cicer arietinum*

Von Wolfgang Barz (Votr.) und Wolfgang Hösel^[*]

Durch Pulsmarkierungsexperimente haben wir zeigen können, daß die Flavonole Kämpferol, Quercetin und Isorhamnetin in *Cicer arietinum* metabolisch aktive Inhaltsstoffe darstellen. Wir haben nun ein Enzym-Präparat erhalten, das in einer sauerstoff-abhängigen Reaktion spezifisch Flavonol-aglykone umwandelt. Bei dem sehr labilen Produkt der Enzymreaktion, das durch Papier- und Säulenchromatographie (Sephadex LH 20) gereinigt werden kann, handelt es sich nach UV-, IR- und Kernresonanzspektren um ein Flavonoid mit verändertem γ -Pyronring. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Substanz mit Dihydroflavonolen, den elektrophoretischen und spektroskopischen Eigenschaften sowie der leichten säurekatalysierten Rückbildung zu Flavonolen schließen wir auf die Struktur eines 2,3-Dihydroxyflavanons.

Dieses bisher einzige Pflanzen-Enzym für Flavonol-Umwandlungen konnte in einer großen Zahl von Pflanzen nachgewiesen werden. In *C. arietinum* ist sein Vorkommen auf Wurzel, Hypokotyl, Kotyledonen und Stengel beschränkt.

[*] Doz. Dr. W. Barz und Apotheker W. Hösel
Biologisches Institut II der Universität
78 Freiburg, Schänzlestraße 9—11

Reaktionsmöglichkeiten in der organischen Elektrochemie

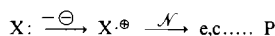
Von Fritz Beck^[*]

Elektrodenreaktionen organischer Moleküle X führen primär zu Radikal-Ionen, die in den Folgereaktionen mit nucleophilen (\mathcal{N}) oder elektrophilen (\mathcal{E}) Reaktionspartnern zu den Produkten (P) abreagieren:

Kathodisch:



Anodisch:



[*] Dr. F. Beck
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Hauptlaboratorium
67 Ludwigshafen

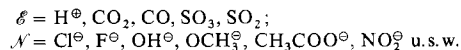
Während man über die primäre Durchtrittsreaktion durch elektrochemische Messungen, insbesondere in aprotonischen Lösungsmitteln, viele Informationen besitzt, ist über die Kinetik der Folgereaktionen, d. h. über die Chemie der Radikal-Ionen, wenig bekannt.

Die Reaktionsmöglichkeiten in der organischen Elektrochemie kann man in zwei Gruppen einteilen:

1. X ist nicht identisch mit \mathcal{E} , \mathcal{N}

Hierzu gehören die Hydrierungen, Oxidationen, Substitutionen und die gemischten Dimerisierungen. Auch die Eliminierungsreaktionen lassen sich hier einordnen.

2. X ist identisch mit \mathcal{E} , \mathcal{N}



Hierzu gehören die Dimerisierungen und die Polymerisationen. Dieser Reaktionsweg wird bei hohen Substratkonzentrationen und bei Abschirmung der Ladung des Radikal-Ions bevorzugt.

Eine Auswahl von präparativ und technisch interessanten Reaktionen wird diskutiert. Die organische Elektrosynthese ist vor allem dann ohne Konkurrenz, wenn die spezifischen Verhältnisse an der stromdurchflossenen Phasengrenze (hohe, regelbare elektrische Feldstärke, Adsorption, Konzentrationsprofile in der Diffusionsschicht, Struktur der elektrochemischen Doppelschicht) für den angestrebten Reaktionsweg relevant sind. Auch das Argument der Umweltfreundlichkeit der elektrochemischen Reaktionstechnik erlangt in zunehmendem Maße Bedeutung.

Die Kristallstruktur von EuBr_2

Von H. P. Beck (Votr.) und Hartmut Bärnighausen^[*]

Unter Verwendung dreidimensionaler Einkristall-Röntgeninterferenzdaten (MoK_α -Strahlung) wurde die Kristallstruktur von EuBr_2 durch Interpretation der Patterson-Synthese bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert (siehe Tab.).

Tabelle. Kristalldaten, Ortsparameter und Debye-Waller-Faktoren von EuBr_2 (tetragonal; $a = 11.567$, $c = 7.094$ Å; Raumgruppe P4/n (No. 85); $Z = 10$).

Atom	Punktlage	x	y	z	B (Å ²)
Eu(1)	8 (g)	0.1030	0.5871	0.2489	1.52
Eu(2)	2 (c)	0.25	0.25	0.8555	1.39
Br(1)	8 (g)	0.1554	0.4605	0.6256	2.02
Br(2)	8 (g)	0.3390	0.4576	0.1025	1.59
Br(3)	2 (a)	0.25	0.75	0.0	1.38
Br(4)	2 (b)	0.25	0.75	0.5	1.46

In der Kristallstruktur von EuBr_2 ist sowohl Eu(1) als auch Eu(2) von 8 Br^{\ominus} -Ionen in Form eines quadratischen Antiprismas umgeben; allerdings ist die Koordinationsfigur im Falle von Eu(1) erheblich verzerrt. Die Anord-

[*] Dipl.-Chem. H. P. Beck und Prof. Dr. H. Bärnighausen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Postfach 6380