

## Kristallchemische Aspekte der Gasphasensynthese ikosaedrischer Bor- und Borid-Strukturen

Von Eberhard Amberger<sup>[\*]</sup>

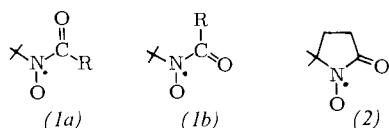
Bei der Pyrolyse von reinen Borhalogeniden und H<sub>2</sub> in einem Temperaturbereich, in dem das Kristallwachstum von der Kinetik abhängt (900–1500°C), scheidet sich elementares Bor ab: Neben glasig-amorphem Bor bilden sich aus der langen Reihe der als „Bormodifikationen“ in der Literatur beschriebenen Gitter nur das  $\alpha$ -rhomboedrische und das II-tetragonale Gitter. Da alle Gitter des Bors und der borreichen Boride B<sub>12</sub>-Ikosaeder als Bausteine enthalten, ist die Raumerfüllung gering. Bei Zusatz geringer Mengen an Fremdgasen (AlBr<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, SiBr<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, PBr<sub>3</sub>) zum Synthesegas besetzen einzelne Fremdatome die Gitterlücken. Die Atome Al, C, Si, N und P induzieren, wenn in sehr geringer Menge eingebaut, das  $\beta$ -rhomboedrische Gitter. Bei stärkerem Fremdatom-Einbau bildet sich das I-tetragonale Gitter [z. B. (B<sub>12</sub>)<sub>4</sub>B<sub>2</sub>C, (B<sub>12</sub>)<sub>4</sub>B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, (B<sub>12</sub>)<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, (B<sub>12</sub>)<sub>4</sub>B<sub>2</sub>N<sub>1–2</sub>]. Bei noch stärkerem Einbau weitet sich der Rhomboederwinkel der  $\alpha$ -rhomboedrischen Zelle zur „B<sub>13</sub>C<sub>2</sub>“-Zelle („Borcarbid-Struktur“) auf (z. B. B<sub>12</sub>BC<sub>3</sub>, B<sub>12</sub>B<sub>2.45</sub>P<sub>0.55</sub>, B<sub>12</sub>P<sub>1.5</sub>).

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

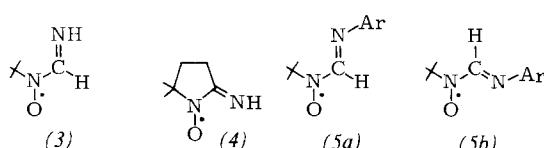
## ESR-spektroskopische Untersuchungen an Acyl- und Azomethin-nitroxiden

Von H. G. Aurich (Vortr.), J. Trösken und H. Forster<sup>[\*]</sup>

In den ESR-Spektren der Radikale (1), R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, 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.

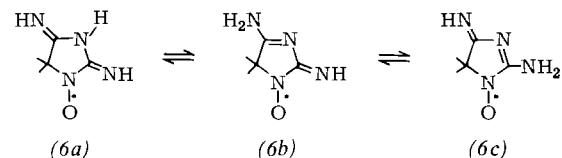


Für (1), R=CH<sub>3</sub>, und die Nitroxide (2)–(4) findet man in aprotischen Lösungsmitteln ein Ansteigen der Stickstoff-Kopplungskonstanten mit wachsender Polarität des Lösungsmittels (Korrelation mit E<sub>T</sub>-Werten). In protonischen Lösungsmitteln tritt dagegen der erwartete Anstieg der Kopplungskonstanten 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 starker 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 <sup>15</sup>N-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“ <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Von Reinhard von Ammon (Vortr.), R. D. Fischer und  
Basil Kanellakopulos<sup>[\*]</sup>

Die Organometall-Komplexe (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PrCNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (1), (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UOC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (2) und (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UO-Cholesteryl (3) zeigen stark auseinandergehogene <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Die positiven und negativen paramagnetischen Verschiebungen werden vom Zentralmetall verursacht, das infolge der f<sup>2</sup>-Konfiguration (Pr<sup>3+</sup>: 4f<sup>2</sup>, U<sup>4+</sup>: 5f<sup>2</sup>) 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 Pseudo-kontakt-Wechselwirkung zurückgeführt werden kann. Die einzige Ausnahme stellt das  $\alpha$ -Proton von (2) und (3) dar, dessen Verschiebung auch einen erheblichen Fermi-Kontakt-Anteil enthält. Bei (1) ist der  $\Delta G$ -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 <sup>7</sup>Be

Von D. C. Aumann (Vortr.), H. W. Johlige und H.-J. Born<sup>[\*]</sup>  
Die Änderung der EC-Zerfallskonstante des <sup>7</sup>Be 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  ${}^7\text{Be}$  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 (Vortr.) und Wolfgang Hösel<sup>[\*]</sup>

Durch Pulsmarkierungsexperimente haben wir zeigen können, daß die Flavonole Kämpferol, Quercetin und Isohamnetin in *Cicer arietinum* metabolisch aktive Inhaltsstoffe darstellen. Wir haben nun ein Enzym-Präparat erhalten, das in einer sauerstoff-abhängigen Reaktion spezifisch Flavonol-aglycone 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  $\gamma$ -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

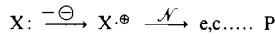
Von Fritz Beck<sup>[\*]</sup>

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 aprotischen 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  $\mathcal{E}, \mathcal{N}$

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \text{H}^\oplus, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{SO}_3, \text{SO}_2; \\ \mathcal{N} &= \text{Cl}^\ominus, \text{F}^\ominus, \text{OH}^\ominus, \text{OCH}_3^\ominus, \text{CH}_3\text{COO}^\ominus, \text{NO}_2^\ominus \text{ u.s.w.}\end{aligned}$$

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 Reaktstechnik erlangt in zunehmendem Maße Bedeutung.

### Die Kristallstruktur von EuBr<sub>2</sub>

Von H. P. Beck (Vortr.) und Hartmut Bärnighausen<sup>[\*]</sup>

Unter Verwendung dreidimensionaler Einkristall-Röntgeninterferenzdaten (MoK<sub>α</sub>-Strahlung) wurde die Kristallstruktur von EuBr<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> (tetragonal; a = 11.567, c = 7.094 Å; Raumgruppe P4/n (No. 85); Z = 10).

Atom	Punktlage	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
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<sub>2</sub> ist sowohl Eu(1) als auch Eu(2) von 8 Br<sup>2-</sup>-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