

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 (Votr.) und Wolfgang Hösel<sup>[\*]</sup>

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  $\gamma$ -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.

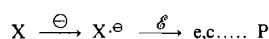
[\*] Doz. Dr. W. Barz und Apotheker W. Hösel  
Biologisches Institut II der Universität  
78 Freiburg, Schänzlestraße 9—11

### Reaktionsmöglichkeiten in der organischen Elektrochemie

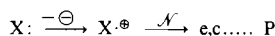
Von Fritz Beck<sup>[\*]</sup>

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

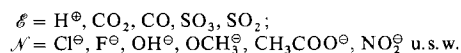
Während man über die primäre Durchtrittsreaktion durch elektrochemische Messungen, insbesondere in aprotonischen Lösungsmitteln, viele Informationen besitzt, ist über die Kinetik der Folgereaktionen, d. h. über die Chemie der Radikal-Ionen, wenig bekannt.

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 $\text{EuBr}_2$

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

Unter Verwendung dreidimensionaler Einkristall-Röntgeninterferenzdaten ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung) wurde die Kristallstruktur von  $\text{EuBr}_2$  durch Interpretation der Patterson-Synthese bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert (siehe Tab.).

Tabelle. Kristalldaten, Ortsparameter und Debye-Waller-Faktoren von  $\text{EuBr}_2$  (tetragonal;  $a = 11.567$ ,  $c = 7.094$  Å; Raumgruppe  $\text{P4/n}$  (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  $\text{EuBr}_2$  ist sowohl Eu(1) als auch Eu(2) von 8  $\text{Br}^{\ominus}$ -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

nung der Eu-Koordinationspolyeder erinnert an das Prinzip der kubisch dichtesten Kugelpackung, so daß es nahe liegt, die  $\text{EuBr}_2$ -Struktur dem Fluorit-Typ an die Seite zu stellen. In beiden Strukturtypen sind die Kationen achtfach koordiniert, und auch die räumliche Anordnung der Koordinationspolyeder stimmt überein. Unterschiedlich ist nur die Geometrie der Polyeder, und zwar steht dem quadratischen Antiprisma des  $\text{EuBr}_2$  die würfelförmige Koordination des Fluorit-Typs gegenüber.

Erwartungsgemäß sind  $\text{EuBr}_2$  und  $\text{SrBr}_2$  streng isotyp. Die in der Literatur diskutierte Möglichkeit einer statistischen Verteilung der  $\text{Sr}(2)$ -Kationen auf zwei verschiedene Punktlagen kann nunmehr eindeutig ausgeschlossen werden, zumal sich die ursprüngliche Annahme auf eine Fehlinterpretation der Pulverdiagramme zurückführen läßt.

#### Kupplungsprodukte aus diazotierter Anthranilsäure und *p*-Alkylphenolen zur Abtrennung, Anreicherung und Bestimmung von Beryllium

Von Ewald Blasius (Vortr.), H.-J. Finkenauer und K.-P. Janzen<sup>[\*]</sup>

*o*-Hydroxy-*o'*-carboxy-disubstituierte Azofarbstoffe zeichnen sich als selektive Komplexbildner für  $\text{Be}(\text{II})$  aus.

Zur Abtrennung und Anreicherung von  $\text{Be}(\text{II})$ -Spuren werden Kupplungsprodukte von diazotierter Anthranilsäure mit Poly-4-hydroxy-styrol bzw. *p*-Dodecylphenol als fester bzw. flüssiger Chelataustauscher eingesetzt.

*o*-(2-Hydroxy-5-methyl-phenylazo)benzoesäure als analoges Kupplungsprodukt des *p*-Kresols ermöglicht die synergetische Extraktion von  $\text{Be}(\text{II})$  aus Wasser/Methanol-Gemischen, die  $\text{Al}(\text{III})$  und  $\text{Fe}(\text{III})$  enthalten.

Der  $\text{Be}(\text{II})$ -Komplex kann polarographisch bis zu einer Bestimmungsgrenze von  $10^{-9}$  mol/ml in Gegenwart von  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  oder  $\text{Cu}(\text{II})$  erfaßt werden. Auch inversvoltammetrisch bzw. photometrisch läßt sich der Komplex bis etwa  $10^{-10}$  mol/ml bzw.  $10^{-9}$  mol/ml bestimmen.

[\*] Prof. Dr.-Ing. E. Blasius, H.-J. Finkenauer und K.-P. Janzen  
Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität  
66 Saarbrücken

#### Photoelektronenspektren organischer Nichtmetallverbindungen

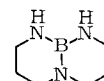
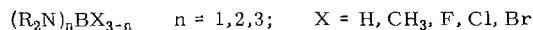
Von Hans Bock<sup>[\*]</sup>

Die Photoelektronenspektroskopie liefert als Molekülsonde für  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkungen bislang unzugängliche Informationen über die Elektronenstruktur von Molekülen.

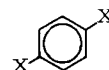
Es wurden diskutiert:

1. Die Abhängigkeit der  $\pi$ -Systeme unverbrückter und cyclischer Aminoborane von der Molekülgeometrie.

[\*] Prof. Dr. H. Bock  
Chemische Institute der Universität  
6 Frankfurt (Main), Robert-Mayer-Straße 7-9



2. Die Bestimmung von Substituenteneffekten aus der Störung des Benzol- $\pi$ -Systems.

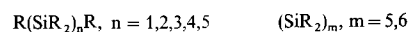


$\text{X} = \text{NR}_2, \text{PR}_2, \text{OR}, \text{SR}$

3. Der Nachweis der Acceptoreigenschaft von Silylgruppen gegenüber Elektronenpaaren und  $\pi$ -Systemen.



4. Die  $\sigma$ -Elektronen-Delokalisation am Beispiel von Polysilanketten und -ringen.



#### Der Einfluß der elektrokatalytischen Eigenschaften von Wolframcarbid auf die anodische Oxidation von Wasserstoff

Von Harald Böhm (Vortr.) und Wolfgang Diemer<sup>[\*]</sup>

Die anodische Oxidation von Wasserstoff wurde an glatten Wolframcarbid-Elektroden und an der rotierenden Wolframcarbid-Scheibenelektrode untersucht. Die Kinetik der Gesamtreaktion wird durch die Adsorption des Wasserstoffs an Wolframcarbid bestimmt. Die Austauschstromdichte der Wasserstoffreaktion hängt von der Herstellung des Wolframcarbids ab; für  $i_0$  ergeben sich Werte zwischen  $4 \cdot 10^{-6}$  und  $8 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ . Die katalytische Aktivität des Wolframcarbids und damit  $i_0$  wird durch den Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt der Probe beeinflusst. So ergibt sich die höchste Aktivität nicht bei dem für reines WC berechneten Kohlenstoffgehalt von 6.12%, sondern bei etwa 5.9%. Durch partielle Oxidation der Wolframcarbid-Oberfläche mit Sauerstoff kann die Stromdichte der anodischen Wasserstoffoxidation um den Faktor 2 gesteigert werden.

[\*] Dr. H. Böhm und Dipl.-Chem. W. Diemer  
AEG-Telefunken, Bereich Forschung und Entwicklung  
6 Frankfurt-Niederrad, Goldsteinstraße 235

#### Darstellung und Eigenschaften oligomerer phenolischer Mehrkernverbindungen mit Nitrophenoleinheiten

Von Volker Böhmer (Vortr.) und Hermann Kämmerer<sup>[\*]</sup>

Molekulareinheitliche phenolische Mehrkernverbindungen mit Nitrogruppen lassen sich nicht durch Nitrierung fertiger Mehrkernverbindungen darstellen. Jedoch gelingt die Darstellung von Verbindungen mit bis zu vier Phenolbausteinen, von denen jeder mindestens eine Nitrogruppe trägt, entweder durch Kondensation mit Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure oder durch Kondensation von chlormethylierten Nitrophenolen mit anderen Nitrophenolen in Gegenwart von Zinkchlorid. Bei der Kondensation von chlormethylierten Nitrophenolen mit

[\*] Dr. V. Böhmer und Prof. Dr. H. Kämmerer  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 34/SB 1