

Die Spaltung von o-Halogen-benzophenonen (m- und p-Verbindungen werden nicht gespalten) mit KNH_2 in flüssigem NH_3 [1] führte bei der Fluorverbindung zu Fluorbenzol und Benzamid, bei der Chlor-Verbindung zu Anilin und Benzamid. Das in beiden Fällen als Zwischenstoff angenommene o-Halogenphenyl-Anion reagierte also im Falle der Chlorverbindung über Arin und nachfolgende Addition von NH_3 , während das Fluor-phenyl-Anion genügend stabilisiert zu sein scheint, um die Protonierung über die Eliminierung des Halogen-Anions dominieren zu lassen. Ein ebenfalls denkbarer Reaktionsverlauf nach Art eines „concerted mechanism“ ohne Phenyl-Anion als Zwischenstoff konnte ausgeschlossen werden.

Auch bei einer von G. Lock 1933 gefundenen Reaktion, der Spaltung von 2,6-Dichlor- und 2-Fluor-6-chlor-benzaldehyd zu m-Dihalogenbenzol und Formiat durch wäßriges Alkali, machten reaktionskinetische Studien das intermediäre Auftreten von Phenyl-Anionen wahrscheinlich [2]. Wie zuvor war ein Mechanismus unter Umgehung des Phenyl-Anions mit Kontrollexperimenten nicht vereinbar.

Bei der von Wotiz und Huba 1959 mitgeteilten Isomerisierung von 1,2,4-Tribrom-benzol zu sym-Tribrom-benzol mit Hilfe von Basen wie KNH_2 oder K-anilid in flüssigem NH_3 , die vom Vortragenden auf weitere asymmetrische Polyhalogenbenzole übertragen wurde, scheint ein Arin-Mechanismus wenig wahrscheinlich, da kein Salzeffekt beobachtet wurde. Die experimentellen Befunde wurden durch Sequenzen von Anionisierungen und Halogen-Metall-Austauschreaktionen, begleitet von Transhalogenierungen, plausibel gedeutet. Daß auch hier die Stabilisierung von Phenyl-Anionen durch elektronenziehende Substituenten eine entscheidende Rolle zu spielen scheint, steht im Einklang mit Befunden am Pentafluorphenyl-Anion, dessen ausgeprägte Stabilität sich im Ausbleiben der Arin-Bildung äußert [3].

[VB 723]

[1] J. F. Bunnett u. B. F. Hrutfiord, Abstracts 135th ACS-meeting, Boston/Mass., April 1959, S. 94.

[2] J. F. Bunnett, J. H. Miles u. K. V. Nahabedian, J. Amer. chem. Soc. 83, 2512 (1961).

[3] P. L. Coe, R. Stephens u. J. C. Tatlow, J. chem. Soc. (London) 1962, 3227.

Alkylcarbonium- und Oxocarbonium-Salze

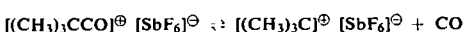
G. A. Olah, Sarnia, Ont. (Kanada)

Anorganisch-chemisches Kolloquium der TH Aachen, am 24. Juni 1963

Struktur und chemische Reaktivität einiger primärer, sekundärer und tertiärer Alkyl-oxocarbonium (Acylium)-Salze wurden IR- und NMR-spektroskopisch (^1H , ^2H , ^{13}C und ^{19}F) an Komplexen des Typs $[\text{H}_3\text{CCO}]^+[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{D}_3\text{CCO}]^+[\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{H}_3\text{C}^{13}\text{CO}]^+[\text{SbF}_6]^-$ untersucht. Die Resultate sind mit einer Struktur vereinbar, bei der die positive Ladung nicht völlig am Sauerstoff-Atom lokalisiert ist, d. h. mit einer Oxocarbonium-Struktur $[\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{O}]^+[\text{SbF}_6]^-$.

Die chemische Verschiebung der Wasserstoff-Atome im obigen Salz beträgt etwa 2 ppm, die des ^{13}C -Carbonyl-Kohlenstoff-Atoms 45 ppm, verglichen mit Acetylfluorid. In Lösungen (flüssiges HF und SO_2) befindet sich das Salz im Gleichgewicht mit dem covalenten Donor-Acceptor-Komplex $[\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{F}]^+[\text{SbF}_6]^-$.

An einem t-Butyl-oxocarbonium (Pivalylium)-Salz konnte die Decarbonylierungsreaktion spektroskopisch verfolgt werden.



Die Stabilität des Trimethylcarbonium-hexafluoroantimonats (in SO_2 -Lösung bei tiefer Temperatur) ermöglichte dessen eingehende Untersuchung. Alkylfluoride, z. B. Propyl-, Butyl- und Amylfluoride lassen sich in SbF_5 leicht ionisieren und bilden auffallend stabile solvatisierte SbF_6 -Salze. Einige stabile Alkylcarbonium-Salze $\text{R}^+[\text{SbF}_6]^-$, die vollständig deuterierten Komplexe sowie solche mit ^{13}C -Markierung am positiven Kohlenstoff-Atom wurden in SbF_5 - und SO_2 -Lösungen dargestellt und vor allem spektroskopisch (IR, UV, NMR) untersucht. Die Carbonium-Ionen $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}^+-\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ und $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{CH}_2\text{CH}_3$ wurden damit erstmalig in Form beständiger Salze erhalten und charakterisiert. Die chemische Verschiebung von $-\text{CH}^+-$ beträgt beinahe 10 ppm (oder 600 cps bei 60 Mc), die von $-\text{H}_2\text{C}-\text{C}^+-$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}^+-$ 2 bzw. 4 ppm, verglichen mit der ungeladenen Gruppe. Die chemische Verschiebung im Ion $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, verglichen mit t-Butylfluorid, beträgt 273 ppm (oder 4090 cps), die $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Kopplung bei $\text{H}_3\text{C}-^{13}\text{CH}^+-\text{CH}_3$ 382 cps. Sie weist auf sp^2 -Hybridisierung des positiv geladenen Kohlenstoff-Atoms der planaren Carbonium-Ionen hin.

[VB 711]

Regulation des Pflanzenwachstums durch eine reversible Photoreaktion

H. Mohr, Freiburg/Br.

GDCh-Ortsverband Ruhr, am 5. Juni 1963 in Mülheim/Ruhr

Unter Photomorphogenese versteht man die Beeinflussung der pflanzlichen Entwicklung und Differenzierung durch Licht, unabhängig von der Photosynthese. Die Photomorphogenese wird über mehrere Photoreaktionssysteme gesteuert, von denen das reversible Hellrot-Dunkelrot-Pigment-system (= Phytochromsystem) am besten bekannt ist. Kürzlich ist es einer amerikanischen Arbeitsgruppe gelungen, das auf Grund der physiologischen Befunde postulierte Phytochromsystem mit Hilfe neuartiger Spektralphotometer in vivo und in zellfreier, wäßriger Lösung nachzuweisen.

Bei diesem reversiblen System kann ein Chromoprotein mit dem Absorptionsgipfel bei 660 m μ (Phytochrom 660) durch Bestrahlung in ein Phytochrom 730 umgewandelt werden (Absorptionsgipfel bei 730 m μ). Das angeregte Phytochrom 730 kann wieder in Phytochrom 660 übergehen. Die photochemischen Umwandlungen sind Reaktionen 1. Ordnung, vermutlich Isomerisationen. Das Phytochromsystem ist noch nicht kristallin gewonnen worden. Die chemische Natur des Pigmentanteiles ist noch ungeklärt; alle Indizien deuten auf ein offenkettiges Tetrapyrrol hin.

Phytochrom 730 ist die physiologisch aktive Form, vermutlich ein Enzym. Die Bildung von Phytochrom 730 führt zu fundamentalen Umsteuerungen im Stoffwechsel der Zellen und Gewebe sowie schließlich zu den unmittelbar beobachtbaren „Photomorphosen“, z. B. zur Bildung von Anthocyan oder zum Wachstum eines Blattes.

Phytochrom 660 ist im Dunkeln stabil, Phytochrom 730 dagegen wandelt sich, z. B. bei 20 °C, nicht aber bei 3 °C, langsam in Phytochrom 660 um. Die Quantenausbeute der Umwandlung von Phytochrom 660 in Phytochrom 730 ist etwa viermal größer als die Quantenausbeute der Rückreaktion. Deshalb entsteht durch das natürliche Weißlicht in den Zellen bevorzugt das physiologisch aktive Phytochrom 730.

[VB 719]