

ausgeschlossen werden, daß auch kleine Mengen 1,2- und 1,3-Bis-(äthylthio)-butan zugegen waren. Unabhängige Versuche zeigten, daß sich Äthylcrotylsulfid unter den Additionsbedingungen in geringem Maße zu Äthyl- α -methylallylsulfid umlagert und daß aus diesem erhebliche Mengen Äthylcrotylsulfid entstehen. Es ist also ungewiß, zu wieviel Prozent C-1 und C-3 vom Radikal angegriffen werden, doch scheint sicher zu sein, daß C-3 mindestens etwas angegriffen wird. C-2 reagiert zu etwa 48 % mit dem Radikal, und das Mengenverhältnis der Produkte würde für 46 % Reaktion an C-1 und 6 % Angriff an C-3 sprechen.

Sowohl das Äthylthiyl-Radikal als auch das Phenylthiyl-Radikal greifen 3-Methyl-1,2-butadien am mittleren C-Atom des Allenyl-Systems an.

Auch die Reaktionen des Äthylthiyl-Radikals mit Propin, 1- und 2-Butin sowie mit 1,3-Butadien wurden untersucht, denn diese Verbindungen sind mögliche Umlagerungsprodukte von Allenen. Es zeigte sich aber, daß die Radikalreaktionen mit Allenen weder von Umlagerungen zu diesen Acetylenkohlenwasserstoffen begleitet sind noch unter Umlagerung und rascher Addition des Radikals an das Umlagerungsprodukt verlaufen.

[VB 721]

Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der homogenen Katalyse von Gasreaktionen

Z. G. Szabó, Szeged (Ungarn)

GDCh-Ortsverband Ruhr, Mülheim/Ruhr, am 29. Mai 1963

An Hand der neuesten experimentellen Daten, insbesondere durch die kinetische Analyse der thermischen Zersetzung des Propylaldehyds und Acetaldehyds wurde bewiesen, daß die vom Vortr. und seinen Mitarbeitern entwickelte Theorie der Beeinflussung von homogenen Kettenreaktionen exakt bestätigt werden kann. Die Ergebnisse der unter saubersten Bedingungen ausgeführten Versuche in Ab- und Anwesenheit von Stickoxyd entsprachen dem Beeinflussungsfaktor der Theorie vollkommen und die Reaktions-Ordnung wurde ohne Abweichung zu 3/2 bestimmt; für die thermodynamischen Größen ergaben sich durchaus plausible Werte. Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment beweist, daß die Beeinflussung durch die Annahme der Radikal-Stabilisierung erklärt werden kann, und die Stabilisierung mit einer Reaktionsenthalpie von 15 Kcal/Mol. reversibel ist. Die Theorie gestattet es, den Mechanismus der homogenen Kettenkatalyse und Inhibition von einem einheitlichen Standpunkt aus zu beschreiben und sie gibt die Möglichkeit zur Untersuchung von solchen Radikaleigenschaften, welche anderen Methoden nicht zugänglich sind. Die Beziehungen der von Vortr. entwickelten Anschauungen zu den Theorien anderer kinetischen Schulen, wie der von Hinshelwood sowie von Eyring wurden erörtert.

[VB 710]

Über die Struktur des Zwischenproduktes in elektrophilen aromatischen Substitutionen

H. Zollinger, Zürich

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 30. Mai 1963

Durch geeignete Wahl der Reaktionskomponenten elektrophiler Substitutionen kann man die relative Geschwindigkeit der Stufen von elektrophilen Substitutionen weitgehend variieren. Damit wird in günstigen Fällen die Struktur des Zwischenproduktes dieses Substitutionstyps erfassbar. Untersuchungen der magnetischen Kernresonanz von Zwischenprodukten der Bromierung und Jodierung von 2-Naphthol-6,8-disulfosäure [1] konnten auf andere Reaktionen übertragen werden. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß z. B. das Zwischenprodukt der Jodierung von 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenyl-äthylen kein σ -, sondern ein π -

[1] Helv. chim. Acta 45, 2077 (1962).

Komplex ist. Die anfänglich überraschende Beobachtung, daß die Kernresonanzspektren von π -Komplexen mit denjenigen der Ausgangsprodukte fast identisch sind, läßt sich durch Überlagerung von zwei Effekten, die bei der Komplexbildung auftreten und die Lage der Kernresonanzsignale beeinflussen, erklären (Veränderung der Elektronendichte des Elektronendonators und Veränderung des aromatischen Ringstroms). Aus der Größe der kinetischen Wasserstoff-Isotopen-Effekte bei elektrophilen Substitutionsreaktionen lassen sich Schlüsse über die Struktur des Ausgangszustandes der Protonübertragungsstufe ziehen.

[VB 724]

Die Polymorphie der Wismutoxyde

G. Gattow, Göttingen

Anorganisch-Chemisches Kolloquium der TH Aachen, am 25. Juni 1963

Während durch extrem scharfes Abschrecken dünner Schichten von geschmolzenem Wismut(III)-oxyd das bei Zimmertemperatur metastabile β -BiO_{1,50} hergestellt werden kann, entstehen durch Umsetzung von Bi oder Bi₂O₃ + C im Graphit-Schiffchen mit Sauerstoff $\geq 800^\circ\text{C}$ Präparate der Zusammensetzung $\beta\text{-BiO}_{>1,50}$. Durch chemische Analysen, röntgenographische Methoden und Untersuchung der thermischen Zersetzung unter isobaren Bedingungen wurde die Phasenbreite der β -Modifikation des Wismut(III)-oxyds zu BiO_{1,50} bis BiO_{1,75} bestimmt.

Strukturuntersuchungen ergaben, daß die β -Modifikation in der Raumgruppe $P\bar{4}b$ 2-D_{3d}⁷ kristallisiert und eine 2-dimensionale Überstruktur der Hochtemperaturmodifikation (δ -Bi₂O₃), deren Kristallstruktur bei 750°C bestimmt werden konnte, darstellt. Die Gitterdimensionen und die Zuverlässigkeit faktoren betragen für $\beta\text{-BiO}_{1,50}$: $a = 10,95 \pm 0,02\text{\AA}$; $c = 5,63 \pm 0,01\text{\AA}$; $R_{\text{hkl}} = 0,046$ und für $\beta\text{-BiO}_{1,75}$: $a = 10,96 \pm 0,02\text{\AA}$, $c = 5,64 \pm 0,01\text{\AA}$; $R_{\text{hkl}} = 0,052$.

Aus der Kristallstruktur des β -BiO_{1,50} kann abgeleitet werden, daß die β -Modifikation ohne Änderung der Symmetrie soviel Sauerstoff kontinuierlich in das Gitter einbauen kann, bis eine Zusammensetzung von BiO_{1,75} erreicht ist. Dieser Wert stimmt mit der oberen Phasengrenze der β -Modifikation überein.

Die Umwandlungen der normalen (α -, β -, δ -Bi₂O₃) und sauerstoff-reicher Wismut(III)-oxyde wurden mittels Differentialthermoanalyse, Röntgenaufnahmen usw. untersucht und die Umwandlungsschemata aufgestellt. Die Umwandlungswärmen konnten größtenteils zu $L_t = 2,0 \pm 0,5\text{ kcal/Mol}$ für $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $L_t = 6,4 \pm 0,8\text{ kcal/Mol}$ für $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ und $L_t = 8,4 \pm 0,3\text{ kcal/Mol}$ für $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bei den entsprechenden Transformationstemperaturen ermittelt werden.

Aus dem β -BiO_{1,75} läßt sich die fremdoxydfreie γ -Modifikation des Wismut(III)-oxyds herstellen. Sie besitzt die Zusammensetzung BiO_{1,667} und kristallisiert kubisch in einem innenzentrierten Gitter mit $a = 10,250 \pm 0,008\text{\AA}$.

Durch Zusatz von Fremdoxyden lassen sich die metastabilen Modifikationen β -Bi₂O₃, γ -Bi₂O₃ und δ -Bi₂O₃ stabilisieren.

[VB 722]

Die Chemie des Phenyl-Anions

J. F. Bennett, Providence (USA)

GDCh-Ortsverband Unterfranken, Würzburg, am 12. Juni 1963

Der stabilisierende Effekt stark elektronenanziehender Gruppen, wie $-\text{CF}_3$, $-\text{OCH}_3$ oder $-\text{F}$, auf Phenyl-Anionen ist durch Arbeiten von G. Wittig, H. Gilman, J. D. Roberts und R. Huisgen bekannt. Es wurde vom Vortragenden an einer Reihe von weniger bekannten Reaktionen gezeigt, daß sie wahrscheinlich über intermediär auftretende Phenyl-Anionen ablaufen.

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 Polyhalogen-benzole 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 elektronen-anziehende Substituenten eine entscheidende Rolle zu spielen scheint, steht im Einklang mit Befunden am Pentafluor-phenyl-Anion, dessen ausgeprägte Stabilität sich im Ausbleiben der Arin-Bildung äußert [3].

[VB 723]

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

[2] *J. F. Bennett*, *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

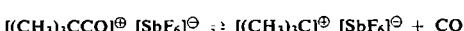
G. A. Olah, Sarnia, Ont. (Kanada)

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

Struktur und chemische Reaktivität einiger primärer, sekundärer und tertiärer Alkyl-oxocarbonium (Acylum)-Salze wurden IR- und NMR-spektroskopisch (^1H , ^2H , ^{13}C und ^{19}F) an Komplexen des Typs $[\text{H}_3\text{CCO}]^\oplus[\text{SbF}_6]^\ominus$, $[\text{D}_3\text{CCO}]^\oplus[\text{SbF}_6]^\ominus$ und $[\text{H}_3\text{C}^{13}\text{CO}]^\oplus[\text{SbF}_6]^\ominus$ 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 $[\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{O}]^\oplus[\text{SbF}_6]^\ominus$.

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 $[\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{F}]^\oplus[\text{SbF}_5]^\ominus$.

An einem t-Butyl-oxocarbonium (Pivalylum)-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 $\text{R}^\oplus[\text{SbF}_6]^\ominus$, die vollständig deuterierter 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 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{CH}}-\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{C}}$ und $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ wurden damit erstmals in Form beständiger Salze erhalten und charakterisiert. Die chemische Verschiebung von $-\overset{\oplus}{\text{CH}}-$ beträgt beinahe 10 ppm (oder 600 cps bei 60 Mc), die von $-\text{H}_2\overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{C}}-$ und $\text{H}_3\overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{C}}-$ 2 bzw. 4 ppm, verglichen mit der ungeladenen Gruppe. Die chemische Verschiebung im Ion $(\text{CH}_3)_3^{13}\overset{\oplus}{\text{C}}$, verglichen mit t-Butylfluorid, beträgt 273 ppm (oder 4090 cps), die $^{13}\text{C}-\text{H}$ -Kopplung bei $\text{H}_3\text{C}-^{13}\overset{\oplus}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 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-Pigmentsystem (= 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 Chromoproteid mit dem Absorptionsgipfel bei 660 $\text{m}\mu$ (Phytochrom 660) durch Bestrahlung in ein Phytochrom 730 umgewandelt werden (Absorptionsgipfel bei 730 $\text{m}\mu$). 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]