

GDCh-Ortsverband Freiburg I. Br.

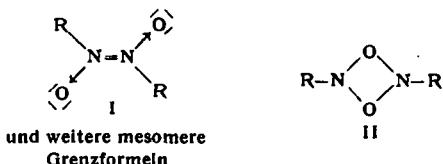
am 11. Februar 1955

W. LÜTTKE, Freiburg: Spektroskopische Untersuchungen an Nitroso-Verbindungen¹⁾.

Nach einem Überblick über ältere Untersuchungen zeigte Vortr., wie sich die drei charakteristischen Schwingungen der $\text{C}=\text{N}=\text{O}$ -Gruppe im Infrarotspektrum auffinden lassen. Dies ist beim Nitrosobenzol gut möglich durch laufende spektroskopische Verfolgung der thermischen Zersetzung der Schmelze, wobei sich Azoxy- und Nitrobenzol bilden. Beim kürzlich durch **Eugen Müller** und **H. Metzger** sowie von **H. Orth** dargestellten Nitroso-cyclohexan durch analoge Untersuchung der Umlagerung zu Cyclohexanonoxim in der Gasphase, endlich durch den Vergleich der Spektren monomerer Nitroso-Verbindungen mit denen der entspr. Dimeren. Bei monomerem Nitrosobenzol liegt die NO-Valenzschwingung bei 1506, die CN-Valenzschwingung bei 1110 und die CNO-Knickschwingung bei 457 cm^{-1} . Der Dampf des Nitrosobenzols erweist sich selbst bei 180–200 °C als unerwartet stabil gegen die Oxydation durch Luftsauerstoff.

Vortr. zeigte, daß bei den Nitroso-Dimeren die Struktur I („N=N-Modell“) vorliegt. Wesentliches Argument ist dabei das Auftreten der NO-Valenzfrequenz in den Dimeren zwischen 1200 und 1390 cm^{-1} , die dem teilweisen Doppelbindungscharakter der NO-Bindung auch in den Dimeren beweist. (Bei der außer I erörterten Vierringform II wäre nur eine NO-Einfachbindungs frequenz mit $\nu \leq 1050 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten). Zum gleichen Ergebnis führt die Diskussion des systematischen Überganges der Gerüstschwingungen der Nitroso-Dimeren in diejenigen verwandter Substanzen (Azo-, Azoxy-Benzol, Azomethin, Stilben, Benzaldoxim-N-phenyläther, Hyponitrit-Ion). Auch die UV- und sichtbaren Spektren dieser Verbindungen zeigen, daß die Verknüpfung der beiden Monomeren zum Dimeren die einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen beansprucht, da der für diese charakteristische n- π -Elektronenübergang bei der Dimerisierung ebenso verschwindet wie bei der Oxydation des Monomeren zur Nitro-Verbindung.

Die Abnahme der NO-Frequenz beim Übergang monomer-dimer, die beobachtete stärkere Assoziation bei aliphatischen gegenüber aromatischen Nitroso-Verbindungen und die bei den letzteren auftretende sterische Förderung durch o-Substitution zeigen an, daß das an jedem Stickstoffatom sitzende π -Elektron zur N=N-Bindung beiträgt und daß somit auch diese partiellen Doppelbindungscharakter besitzt. Die geringe Festigkeit der „darunterliegenden“ σ -Bindung wird durch die schwache Überlappung der aus dem einsamen Stickstoff-Elektronenpaar herührenden Elektronenwolken erklärt und dies an Hand des Zusammenhangs zwischen



der Frequenz des n- π -Elektronenüberganges im Sichtbaren und der NO-Valenzschwingungsfrequenz im Infraroten diskutiert. Die N=N-Bindung in den Nitroso-Dimeren ist somit eine (allerdings nur schwache) Hauptvalenzbindung.

[VB 655]

4. Clausthaler Chemietag

1.–3. Juli 1954

G. O. SCHENCK, Göttingen: Ergebnisse und Probleme der präparativen Photochemie²⁾.

Die Sonne erhält die Erde in einem unvorstellbar komplizierten photostationären Zustand, in dem der gewichtsmäßige Umsatz aller chemischen, metallurgischen und bergmännischen Industrie mit etwa 10⁹ t höchstens 0,5 % der jährlichen Photosynthese organischer Verbindungen in den Pflanzen ausmacht. Da pro Jahr fast der ganze CO₂-Vorrat der Atmosphäre photosynthetisch fixiert wird, könnten bei unverändertem Umsatz bereits in etwa 100 Jahren alle greifbaren CO₂-Reserven der Atmosphäre und Hydrosphäre in brennbare Substanz umgewandelt sein, wenn nicht in gleichem Umfang die Rückreaktionen – Atmung (insbes. von Mikroorganismen) und Verbrennung – stattfinden.

Der durch die Absorption von Lichtquanten in den Chlorophyllen bewirkte photochemische Primärakt ist die auf unserem Planeten absolut häufigste chemische Einzelreaktion; sie ist die

¹⁾ Vgl. a. diese Ztschr. 66, 159 [1954].

²⁾ Das Referat deckt sich z. T. mit dem Referat dieser Ztschr. 66, 682 [1954], welches in einigen Teilen mißverstanden werden könnte, und ergänzt es überdies.

eigentliche endotherme Teilreaktion der Photosynthese in den Pflanzen. Vortr. formuliert diesen Primärakt als Bildung eines O₂-affinen phototrop-isomeren Diradikals und zeigt, daß ein großer Teil der Photochemie eine Chemie der phototrop-isomeren Diradikale ist. Genannt werden die nach einem einheitlichen Prinzip aufeinander folgender Zwischenreaktionen ablaufenden photochemischen Dien-Synthesen mit O₂, z. B. auch in der Acen-Reihe, bei Diphenylecyclopentadien, bei der Bildung des Askardols usw.; ferner photosensibilisierte Reaktionen mit O₂ wie die Bildung von Hydroperoxyden (z. B. von Pinocarveyl- bzw. Myrtenyl-hydroperoxyd aus α - bzw. β -Pinen) aus substituierten Hydrazonen und Semicarbazonen, die analoge Bildung von Sulfoxinsäuren aus Thioharnstoff und aus Thiosemicarbazonen usw. Aus α -Phellandren konnten die beiden theoretisch erwarteten stereoisomeren Endoperoxyde kristallisiert dargestellt werden. Auch eine weitere Cantharidin-Synthese konnte über ein stereochemisch entsprechendes Endoperoxyd verwirklicht werden.

Auch die Photodimerisation zu Cyclobutan-Derivaten, die Photoreaktionen der Aldehyde, Ketone und Chinone verlaufen, wie durch Beispiele belegt, über phototrop-isomere Diradikale. Z. B. wirkt das phototrop-isomere Diradikal des Chloranils auf Tetralin dehydriert ein, wobei Tetralyl-Radikal und das O-radikalische Semichinon des Chloranils entstehen, die sich dann zum Tetrachlor-hydrochinon-mono- α -tetralyläther (Fp 142,5 °C) vereinigen.

[VB 655]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/Main

am 17. Februar 1955

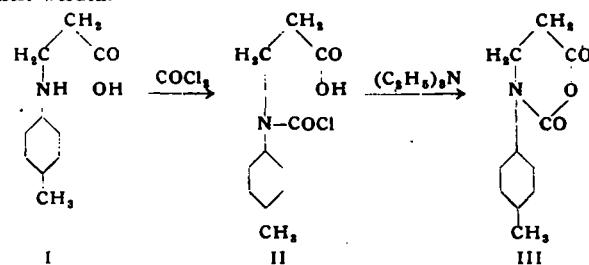
L. BIRKOFER, Köln: Neuere Untersuchungen an β -Aminosäuren.

Es wurde eine Reihe von β -Aminosäuren auf verschiedenen, zum Teil neuen Wegen³⁾ hergestellt. Das durch Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsaure auf β -[Methyl-mercaptopethyl]-lävulinsäureester bzw. Anlagerung von Ammoniak an γ -Methyl-mercaptoprotonsäure erhaltenen β -Methionin erwies sich bei einer Mutante von *Escherichia coli* als Antagonist von α -Methionin⁴⁾.

Von mehreren β -Aminosäuren wurden Kupfersalze dargestellt und das Komplexbildungsvermögen der β -Aminosäuren mit dem der α -Aminosäuren verglichen. Zu diesem Zwecke wurde nach der klassischen Methode von Ley⁵⁾ zu einer Kupferacetatlösung, deren Leitfähigkeit man vorher bestimmt hat, die jeweilige β -Aminosäure zugegeben und anschließend erneut die Leitfähigkeit gemessen. Es hat sich ergeben, daß die Kupferkomplexe der α -Aminosäuren stabiler sind, als die der β -Aminosäuren. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit der allgemeinen Regel, wonach innere Komplexsalze dann besonders stabil sind, wenn sich 5-gliedrige Nebenvalenzringe ausbilden können.

Aber ebenso wie bei den α -Aminosäuren nimmt auch bei den β -Aminosäuren die Stabilität mit wachsender Kettenlänge zu.

Weiterhin wurde versucht, die bisher unbekannten N-Carboxy- β -aminosäureanhydride darzustellen. Die Umsetzung von verschiedenen β -Aminosäuren, wie β -Alanin, β -Phenyl- β -alanin, β -Aminobuttersäure und β -[1-Naphthyl]- β -alanin mit Phosgen ergab N-Chlorformyl- β -aminosäurechloride⁶⁾. Im Gegensatz hierzu hatte die Verwendung von am Stickstoff substituierten β -Aminosäuren wie z. B. N-p-Tolyl- β -alanin (I) einen anderen Reaktionsablauf zur Folge. Dieses wird mit Phosgen in ein kristallisierendes N-p-Tolyl-N-chlorformyl- β -alanin (II) übergeführt. Durch Salzsäure-Abspaltung mit Triäthylamin konnte der Ringschluß zu dem erwarteten 6-gliedrigen N-Carboxy-N-p-tolyl- β -alaninanhydrid (III), das in weißen Nadelchen kristallisiert, erreicht werden.



Durch geeignete Substitution am Stickstoff gelingt es also, die lange gesuchten N-Carboxy- β -aminosäureanhydride zu gewinnen.

[VB 659]

³⁾ L. Birkofe r u. I. Storch, Chem. Ber. 86, 32, 529, 749 [1953]; 87, 571 [1954]. L. Birkofe r u. I. Hartwig, ebenda 87, 1189 [1954].

⁴⁾ Für die Austestung danken wir Dr. E. F. Möller, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg.

⁵⁾ H. Ley, Ber. dtsc h. chem. Ges. 42, 354 [1909].

⁶⁾ L. Birkofe r, diese Ztschr. 66, 331 [1954].