

GDCh-Ortsverband Freiburg i. Br.

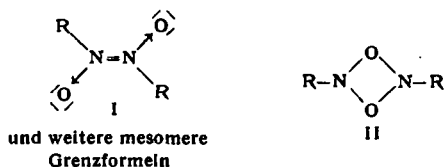
am 11. Februar 1955

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

Nach einem Überblick über ältere Untersuchungen zeigte Votr., wie sich die drei charakteristischen Schwingungen der >C=N=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 Cyclohexanon-oxim 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.

Votr. 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 den teilweisen Doppelbindungscharakter der NO-Bindung auch in den Dimeren beweist. (Bei der außer I erörterten Vierringform II wäre nur eine NO-Einfachbindungsfrequenz mit $\nu \leq 1050 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten). Zum gleichen Ergebnis führt die Diskussion des systematischen Überganges der Gitterschwingungen der Nitroso-Dimeren in diejenigen verwandter Substanzen (Azo-, Azoxy-Benzol, Azomethin, Stilben, Benzal-oxim-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 herrührenden 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.–8. Juli 1954

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

Die Sonne erhält die Erde in einem unvorstellbar komplizierten photostationären Zustande, in dem der gewichtsmäßige Umsatz aller chemischen, metallurgischen und bergmännischen Industrie mit etwa 10^9 t höchstens 0,5 % der jährlichen Photosynthese organischer Verbindungen in den Pflanzen ausmacht. Da pro Jahr fast der ganze CO_2 -Vorrat der Atmosphäre photosynthetisch fixiert wird, könnten bei unverändertem Umsatz bereits in etwa 100 Jahren alle greifbaren CO_2 -Reserven der Atmosphäre und Hydrosphäre in brennbare Substanz umgewandelt sein, wenn nicht in gleichem Umfange die Rückreaktionen – Atmung (insbes. von Mikroorganismen) und Verbrennung – stattfänden.

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 konnte, und ergänzt es überdies.

eigentliche endotherme Teilreaktion der Photosynthese in den Pflanzen. Votr. formuliert diesen Primärakt als Bildung eines O_2 -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 O_2 , z. B. auch in der Aeen-Reihe, bei Diphenylcyclopentadien, bei der Bildung des Askaridols usw.; ferner photosensibilisierte Reaktionen mit O_2 , wie die Bildung von Hydroperoxyden (z. B. von Pinocarveyl- bzw. Myrtenyl-hydroperoxyd aus α - bzw. β -Pinen) aus Olefinen, aus substituierten Hydrazonen und Semicarbazonen, die analoge Bildung von Sulfinssäuren 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 dehydrierend ein, wobei Tetralyl-Radikal und das O-radikalische Semichinon des Chloranils entstehen, die sich dann zum Tetra-chlor-hydrochinon-mono- α -tetralyläther (Fp 142,5 °C) vereinigen.

[VB 653]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/Main

am 17. Februar 1955

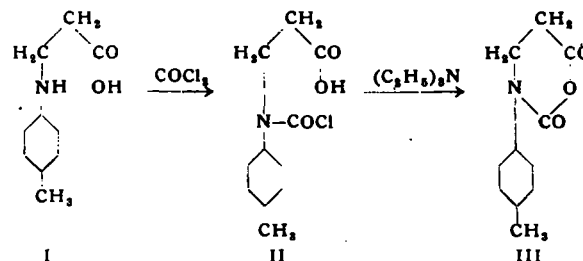
L. BIRKOFER, Köln: *Neuere Untersuchungen an β -Aminosäuren.*

Es wurde eine Reihe von β -Aminosäuren auf verschiedenen, zum Teil neuen Wegen³⁾ hergestellt. Das durch Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf β -[Methyl-mercaptomethyl]-lävulinsäure-ester bzw. Anlagerung von Ammoniak an γ -Methyl-mercaptocrotonsäure erhaltene 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 Nebenvaleenzringe 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, erzielt werden.



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

[VB 659]

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

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

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

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