

## Ternäre Verbindungen von Quecksilberhalogeniden mit Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe

H. Puff, Kiel

Anorganisch-chemisches Kolloquium Aachen, 15. Mai 1962

Bei der Reaktion  $\text{PH}_3 + \text{HgCl}_2$  erhält man je nach den Versuchsbedingungen unterschiedliche Fällungen:

a) in wäßrigen Lösungen bei  $\text{pH} < 1$ , in Äther, Dioxan, Tetrahydrofuran eine gelbe Substanz  $\text{Hg}_3\text{PCl}_3$ .

b) in wäßrigen Lösungen bei  $\text{pH} > 5$  sowie in Pyridin einen schwarzen Niederschlag mit  $\text{Hg}:\text{P} = 3:2$ , der häufig durch elementares Quecksilber verunreinigt ist.

c) in wäßrigen Lösungen mit  $\text{pH} 2-3$  sowie in Methanol, Äthanol, Isopropanol Gemische dieser beiden Substanzen, die braun aussehen.

Alle Niederschläge sind röntgenamorph. Aus Eigenschaften und Reaktionen wird geschlossen, daß beim  $\text{Hg}_3\text{PCl}_3$  analog zum Chlorid der Millonschen Base ( $\text{Hg}_2\text{N})\text{Cl}$  ein Raumnetz-Kation aus zweibindigem Quecksilber und vierbindigem Phosphor vorliegt, dessen positive Ladungen hier durch  $\text{HgCl}_3^-$ -Ionen kompensiert sind:  $(\text{Hg}_2\text{P})(\text{HgCl}_3)$ .

Läßt man Phosphoniumhalogenide auf Quecksilber- und Cadmiumsalze einwirken, so werden erhalten:

$\text{PH}_4\text{HgBr}_3$ ,  $\text{PH}_4\text{HgJ}_3$ ,  $\text{PH}_4\text{CdBr}_3$ ,  $\text{PH}_4\text{CdJ}_3$ . Diese Substanzen sind sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und Temperaturerhöhung.  $\text{PH}_4\text{HgBr}_3$  kristallisiert im Perowskit-Typ.

Durch Tempern von Quecksilber(I)-halogeniden mit rotem Phosphor bzw. Arsen wurden folgende schwer lösliche und sehr beständige Verbindungen dargestellt:  $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{As}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{PBr}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{AsBr}_2$ ; ferner  $\text{Hg}_3\text{P}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Hg}_3\text{As}_2\text{Cl}_2$  sowie  $\text{Hg}_4\text{As}_2\text{Cl}_3$ . Die letztere Verbindung kristallisiert kubisch, die anderen monoklin. Es wird angenommen, daß es sich um Substanzen handelt, die sich vom Diphosphin bzw. Diarsin ableiten.

Die Verbindungen  $\text{Hg}_3\text{Y}_2\text{X}_2$  mit  $\text{Y} = \text{S, Se oder Te}$  und  $\text{X} = \text{Cl, Br oder J}$ , die schwer löslich und gegen Säuren beständig sind, wurden dargestellt und untersucht. Die Röntgen-Strukturanalyse der kubisch kristallisierenden Substanzen  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  ergab, daß es sich um raumnetzartige Kationen mit zweibindigem Quecksilber und dreibindigem Chalkogen sowie isolierte Halogenionen handelt. [VB 593]

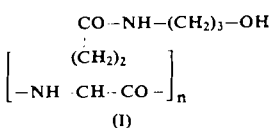
## Synthetische Polypeptide als Protein-Modelle

M. Sela, Rehovoth (Israel)

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 18. Mai 1962

Unter zahlreichen Synthesen, die es für Poly-( $\alpha$ -amino-säuren) gibt, erwies sich die Polymerisation von N-Carboxy- $\alpha$ -amino-säureanhydriden (Leuchs-Anhydride) als besonders günstig: Man erhält hohe Molekulargewichte und eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung. Die Polymerisation gelingt sogar in wäßriger Lösung. Mit mehrwertigen Aminen (z. B. Polylysin) als Initiatoren entstehen verzweigte Polyamino-säuren. Proteine lassen sich nach dem gleichen Verfahren in Polypeptidyl-proteine überführen.

Mit einfachen, wasserlöslichen Protein-Modellen sollte sich untersuchen lassen, wie weit Proteine ihre Helixstruktur in wäßriger Lösung beibehalten. Setzt man 1.3-Propanolamin mit Poly-( $\gamma$ -benzyl-L-glutamat) um, so entsteht ein als Poly-[N<sup>5</sup>-(3-hydroxypropyl)-L-glutamin] bezeichnetes Produkt (I).



Es löst sich in Wasser und einigen organischen Lösungsmitteln und enthält in der Kette weder freie Amino- noch freie Carboxylgruppen.

Aus Messungen der optischen Drehung ergibt sich, daß (I) in Dimethylformamid und Methanol im wesentlichen als Helix vorliegt. Zusatz von Wasser vermindert den Anteil der Helixstruktur. In destilliertem Wasser beträgt er nur noch 40 %, und durch Zugabe von Harnstoff läßt sich das Molekül vollständig „denaturieren“.

Mit Polyprolin als Substrat wurde in *Escherichia coli* eine Prolin-Imino-peptidase nachgewiesen. Das Enzym spaltet die Bindung zwischen dem Iminostickstoff des fünfgliedrigen Ringes und der Carbonylgruppe des nächsten Prolinrestes. Polyalanin-Ribonuclease mit 40 Alanin-Resten/Molekül und Polyalanin-Trypsin sind enzymatisch ebenso aktiv wie die unveränderten Enzyme. Reduziert man in der Polyalanin-Ribonuclease alle vier Disulfidbrücken und oxydiert wieder, so gewinnt das Enzym seine volle Aktivität zurück. Polyalanin-Ribonuclease enthält in der RNase-Kette noch 3 freie Amino-gruppen (unveränderte Ribonuclease: 11). Zu diesen 3 freien  $\text{NH}_2$ -Gruppen gehört die  $\epsilon$ -Aminogruppe des Lysin-Restes Nr. 41, der als Bestandteil des aktiven Zentrums angesehen wird.

Gelatine ist normalerweise ein sehr schwaches Antigen. Kondensiert man sie mit Tyrosin, Tryptophan, Phenylalanin, Cyclohexylalanin oder Cystein-Peptiden, so wird sie zu einem kräftigen Antigen. Bei einem Tyrosingehalt von 2 % (w/w) bilden sich zur Hauptsache Antikörper gegen Gelatine, beträgt der Tyrosingehalt 10 %, so richtet sich die Spezifität der Antikörper praktisch vollkommen gegen die mit der Gelatine verbundenen Polytyrosinyl-Reste. Da Gelatine in diesem Fall offenbar nur die Rolle eines indifferenten Trägers spielt, wurde sie durch verzweigtes Poly-(DL-alanin) ersetzt. Tyrosinylierung dieses Polypeptids ergab gleichfalls ein kräftiges Antigen. Es erzeugt vor allem gegen Tyrosin gerichtete Antikörper. Unter zahlreichen linearen und verzweigten Polypeptiden, die aus einer oder mehreren der Aminosäuren Tyrosin, Glutaminsäure, Lysin und/oder Alanin bestanden, erwiesen sich nur die tyrosin-haltigen als antigen. Synthetische Polypeptide bieten erstmals die Möglichkeit zu immunologischen Untersuchungen an definierten Modellen, die sich kontrolliert abwandeln lassen. [VB 587]

## Chemische Probleme der Halbleiterforschung

A. Rabenau und K. Deneke, Aachen

GDCh-Ortsverband Kiel, am 22. Juni 1962

Ternäre Verbindungen des Tellurs mit einfacher AB-Struktur Zinkblende, Kochsalztyp- und halbleitenden Eigenschaften finden in jüngerer Zeit zunehmendes Interesse. Eigene Untersuchungen zeigen, daß die Zusammensetzung solcher Phasen oft von den einfachsten Verhältnissen abweicht und ihr Existenzbereich beschränkt ist.

Die Existenz der von russischen Autoren [1] beschriebenen Phase „ $\text{AgFeTe}_2$ “ konnte nicht bestätigt werden. Legierungen dieser Zusammensetzung bestehen unabhängig von der Temperaturbehandlung aus den Randphasen im pseudobinären Schnitt  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{FeTe}_3$ .

Im Schnitt  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  des Systems  $\text{Ag}-\text{Sb}-\text{Te}$  findet sich eine kubische Phase mit NaCl-Struktur, die aber nicht mit der in der Literatur beschriebenen Zusammensetzung „ $\text{AgSbTe}_2$ “ besteht, sondern etwa der Zusammensetzung  $2\text{Ag}_2\text{Te} \cdot 3\text{Sb}_2\text{Te}_3$  entspricht, peritektisch gebildet wird ( $575^\circ\text{C}$ ) und zwischen  $350-300^\circ\text{C}$  wieder zerfällt. Die Kochsalzstruktur wird dabei durch Leerstellen im Kationengitter stabilisiert [2].

[1] V. P. Zhuse, V. M. Sergeeva u. E. L. Shtrum, Soviet. Physics-Technical Physics 3, 208 (1958); E. L. Shtrum, Soviet. Physics-Solid State 2, 1352 (1961).

[2] A. Stegherr et al., Z. Naturforsch. 16a, 130 (1961).

Eine vergleichbare Phase mit Kochsalzstruktur im System In-Sb-Te besteht nicht. Legierungen der Zusammensetzung „InSbTe<sub>2</sub>“ sind mehrphasig ohne Anwesenheit einer kubischen Phase. Dagegen konnte in diesem System eine Phase mit NaCl-Struktur nachgewiesen werden, deren Zusammensetzung In<sub>3</sub>SbTe<sub>2</sub> (2 InTe:1 InSb) ist (abweichend von den Angaben von Goryunova et al. [3]). Auf Grund thermischer Analysen sowie röntgenographischer und metallographischer Untersuchungen konnte der Existenzbereich innerhalb des Schnittes InTe-InSb, der in diesem System einen pseudobinären Schnitt darstellt, festgelegt werden.

Die Phase wird bei 568 °C peritektisch gebildet und zerfällt bei ca. 420 °C in die binären Komponenten. Die Phasenbreite ist eng; innerhalb der Fehlergrenzen wird kein Unterschied der Gitterkonstanten ( $a_0 = 6,112 \text{ \AA}$ ) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung beobachtet. Mit InSb bildet die Phase ein Eutektikum bei 512 °C, bestehend aus etwa 15 Mol-% In<sub>3</sub>SbTe<sub>2</sub> und 85 Mol-% InSb.

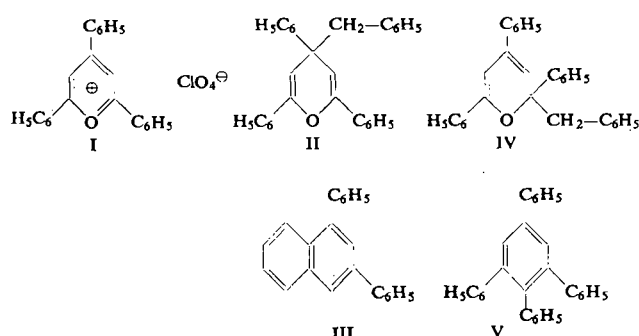
Die Frage der Existenzbedingungen solcher NaCl-Phasen ist nicht geklärt und bedarf weiterer Untersuchungen. [VB 614]

## Reaktionen mit Pyryliumsalzen

K. Dimroth, Marburg/Lahn

Karlsruher Chemische Gesellschaft, am 24. Mai 1962

Pyryliumsalze sind durch Mesomerie zu einem aromatischen 6 $\pi$ -Kation stabilisierte Oxonium-carbonium-Salze und addieren nucleophile Agentien an C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub> oder C<sub>4</sub> [4]. Der primäre Additionsort scheint von der Art der Reaktion abhängig zu sein. Eine genauere Untersuchung der Reaktion 2.4.6-substituierter Pyryliumsalze mit Benzyl-magnesiumchlorid ergab, daß hier primär stets Addition an C<sub>4</sub> erfolgt: 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-perchlorat (I) gibt das 4H-Pyran-Derivat II. Aus ihm bildet sich mit Perchlorsäure unter Abspaltung von Acetophenon in über 90 % Ausbeute 1.3-Diphenylnaphthalin (III) [5]. II erleidet mit Basen, wie CaO oder besser Dinatrium-diglykolat, eine Allyl-Umlagerung zum 2H-Pyran-Derivat IV, das aber unter den Reaktionsbedingungen sofort in 1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol (V) übergeht. Es gelingt aber IV zu fassen, wenn man II mit UV-Licht bestrahlt [6]. Während IV durch Basen sofort in das Benzol-Derivat V übergeht, bildet es mit Perchlorsäure kein Naphthalin-Derivat III. Die Rückumlagerung von IV nach II durch Säuren tritt also nicht ein.



Isomere 2H- und 4H-Heterocyklen wurden auch in der Thiopyran-Reihe gefaßt. Pyridinium-Salze liefern dagegen mit Benzylmagnesiumchlorid nur die 4H-Verbindungen entspr. N-Alkyl-1.4-dihydro-pyridin-Derivate, wie der Vergleich der Absorptionsspektren eindeutig beweist; diese lassen sich nicht in die 1.2-Dihydropyridin-Derivate umlagern.

[3] N. A. Goryunova, S. I. Radantsan u. G. A. Kiosse, Soviet Physics Techn. Physics 1, 1702 (1960).

[4] K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 (1960).

[5] K. Dimroth u. K. H. Wolf, Angew. Chem. 72, 778 (1960).

[6] H. Kroke, Dissertation Marburg 1962.

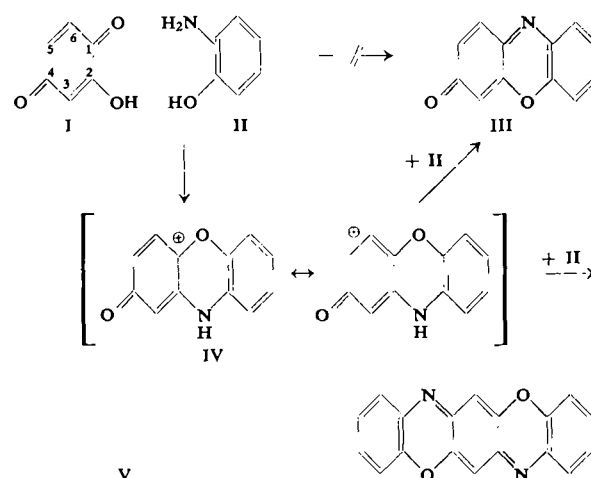
Über Reaktionen von Pyryliumsalzen mit Triphenylphosphorinmethylen, die nach Addition an C<sub>2</sub>(6) zu Benzol-Derivaten führt und bei der in einer interessanten Reaktionsfolge 1.3.4.6.8-Pentaphenyl-5-benzoyl-azulen entsteht, soll an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden [7]. [VB 597]

## Zur Synthese von Phenoxazinen und Phenoxazonen

H. Musso, Marburg/Lahn

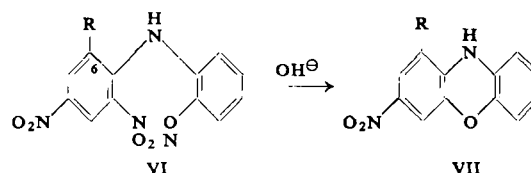
GDCh-Ortsverband Marburg/L., am 1. Juni 1962

Aus Hydroxy-chinonen (I) und o-Amino-phenolen (II) entstehen in Eisessig beim Fehlen eines Substituenten in 5-Stellung die nach Kehrman [8] zu erwartenden Phenoxazone (III) nur in Spuren; Hauptprodukte sind (60–70 %) Triphenioxazine (V).



Versuche mit J. Kuhls zeigen, daß die Bildung von V aus I und II etwa hundertmal schneller erfolgt als aus II und III und daß dabei kein Ammoniak frei wird. V kann also nicht, wie früher angenommen wurde, aus I und II über III als Zwischenprodukt oder durch Oxydation von II durch I über 3-Amino-phenoxazon-(2) entstehen. Diese Versuche stützen den kürzlich aufgestellten Mechanismus [9], nachdem die Bildung von III und V in Konkurrenz aus dem gleichen Zwischenprodukt-Kation IV abläuft.

Die Synthese von Nitro-phenoxazinen (VII) aus 2.4-Dinitro-2'-hydroxy-diphenylaminen (VI) gelingt in wäßrig alkoholischer Lauge nur dann mit guter Ausbeute, wenn die 6-Stellung in VI substituiert ist. Kinetische Messungen zeigen, daß eine Methylgruppe in 6-Stellung die unerwünschte Hydrolyse zum Dinitro-phenol 13-fach verlangsamt, den Ringschluß aber um den Faktor 26 beschleunigt.



Dieses wird durch den IR-spektroskopisch nachgewiesenen Stützeffekt erklärt, denn im Übergangszustand des Ringschlusses weicht die Nitrogruppe aus der Benzolebene aus, wodurch die sterische Spannung zwischen Methyl- und sek. Amino-Gruppe nachläßt. [VB 603]

[7] K. H. Wolf u. K. Dimroth, unveröffentlicht.

[8] F. Kehrman, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 353 (1895) und spätere Arbeiten.

[9] H. Beecken u. H. Musso, Chem. Ber. 94, 601 (1961).