

decene zu trennen und auch bereits eine teilweise Aufspaltung der gesamten theoretisch möglichen n-Decene zu erreichen.

Eingegangen am 11. Oktober 1962 [Z 367]

[1] Vgl. z. B. H. M. Tennev, Analytic. Chem. 30, 2 (1958), H. S. Knight, Analyt. Chem. 30, 9 (1958).

[2] Vgl. B. W. Bradford et al., J. Inst. Petroleum 41, 80 (1955), F. van de Craats, Analyt. chim. Acta 14, 136 (1956).

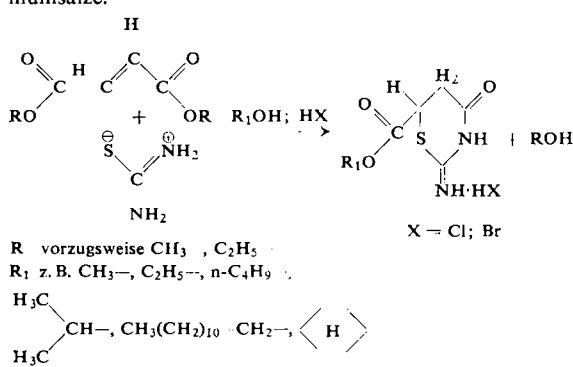
[3] Wir werden an anderer Stelle experimentelle Einzelheiten mitteilen.

Einfache Synthese von 2-Imino-4-oxo-3,5 H 1,3-thiazin-6-carbonsäureestern

Von Dr. Rolf Zimmermann

Abteilung Allgemeine Organica der Firma
Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Nach H. Behringer und P. Zillikens [1] bilden α,β -ungesättigte Monocarbonsäureester mit Isothioharnstoff-hydrochlorid [2] in alkoholischer Lösung offenkettige Isothiuroniumsalze.



Es wurde nun gefunden, daß bei der Umsetzung von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren, deren Anhydride oder Ester mit Thioharnstoff in mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure gesättigten alkoholischen Lösungen in der Wärme unter Ringschluß 2-Imino-4-oxo-3,5 H 1,3-thiazin-6-carbonsäureester gebildet werden (s. Formelschema).

Tabelle 1

R ₁	X	umkristall. aus	Fp [°C]	% Ausb.
CH_3-	Cl	Isopropanol/ Äthanol 1:1	178 (Zers.)	89
C_2H_5-	Cl	Äthanol	180–181 (Zers.)	59
$n\text{-C}_3\text{H}_7-$	Cl	n-Propanol	165–167 (Zers.)	79,2
$(\text{CH}_3)_2\text{HCH}-$	Cl	Isopropanol/ Petroläther 1:1	199–200 (Zers.)	70,5
$n\text{-C}_4\text{H}_9-$	Cl	Aceton/ Petroläther 1:1	148–149 (Zers.)	75
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-$	Cl	Aceton	150 (Zers.)	54
$\langle \text{H} \rangle$	Cl	Aceton/ Petroläther 2:1	197–198 (Zers.)	62

Die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen lassen sich, unabhängig von dem Substituenten R₁, mit 5 n Salzsäure bei 80 °C in 2-Imino-4-oxo-3,5 H 1,3-thiazin-6-carbonsäure, Fp = 244–245 °C überführen. Mit methylalkoholischem Ammoniak bilden diese Thiazinderivate das 2-Imino-4-oxo-3,5 H 1,3-thiazin-6-carbonsäureamid (Fp = 222 °C). Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.

Eingegangen am 18. Oktober 1962 [Z 375]

[1] Liebigs Ann. Chem. 574, 140 (1951).

[2] A. Hantsch, ibid. 296, 94 (1897).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Fortschritte der Kristallstrukturforschung

Vom 25.–27. Juli 1962 fand in München eine von der Ludwig-Maximilians-Universität, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und der Internationalen Union für Kristallographie veranstaltete Gedenktagung „50 Jahre Röntgeninterferenzen“ statt, der sich bis zum 31. Juli 1962 ein Symposium über „Fortschritte in der experimentellen und theoretischen Methodik der Kristallstrukturforschung“ anschloß.

M. F. Perutz (Cambridge, England) sprach über „Biologisch wichtige Kristallstrukturen“. Er wandte erstmalig die Methode des isomorphen Ersatzes zur Auffindung der Phasen von Eiweißkristallen an. In den von ihm entwickelten Schweratom-Derivaten von Hämoglobin stehen zwei Silber-, bzw. zwei Quecksilberatome einem Eiweißmolekül mit mehr als 5000 Leichtatomen gegenüber. Da der mittlere Struktur faktor des Leichtatomrestes mit der Wurzel aus der Zahl der Atome, und nicht mit der Zahl der Atome selbst zunimmt, streut das Hämoglobinmolekül daher im Mittel wie ein Schweratom mit der etwa 70-fachen Elektronenzahl des Kohlenstoffs. Zwei Quecksilberatome besitzen im Mittel 27 % dieses Streuvermögens. Es kann daher die Streuung der wenigen vorhandenen Schweratome neben den vielen leichten Atomen nicht vernachlässigt werden. So sind beim Einbau der Schweratome sogar beträchtliche Intensitätsänderungen zu erwarten. Die sehr hohe Zahl von Atomen in Eiweißmolekülen erfordert die Messung von sehr vielen Reflexen, wenn die Auflösung bis in den atomaren Bereich getrieben werden

soll. Zur Erreichung einer Auflösung von sechs Ångström mußten 10000 Reflexe gemessen werden. Die Auswertung von Phasenwinkeln erlaubt schließlich das Vordringen bis zur atomaren Auflösungsgrenze von 1,5 Å. Insgesamt wurden an sechs Derivaten 240000 Messungen ausgeführt.

Aber selbst wenn die Auflösung nicht bis in den atomaren Bereich getrieben wird, lassen sich wichtige Konstitutions-eigenschaften einer chemischen Verbindung ableiten. Enthält das Eiweißmolekül z. B. Peptidketten in der α -Schraubenanordnung nach Pauling und Corey, so würden diese bereits bei einer linearen Auflösung von 6 Å als das Molekül durchziehende Schläuche erkennbar sein.

Im ersten Hauptvortrag des Symposiums ging W. Hoppe, München, auf die Methoden der Phasenbestimmung ein, die nach wie vor eines der größten Probleme für die rechnerische Auswertung der Beugungsdiagramme darstellen. Bei Verwendung von Elektronenstrahlen scheint prinzipiell eine direkte experimentelle Phasenbestimmung möglich zu sein. Bei Röntgenstrahlen ist man im wesentlichen auch heute noch auf indirekte Methoden angewiesen: Schweratomtechnik und isomorpher Ersatz; Methoden zur Entzifferung der Pattersonstruktur; Ungleichungen und statistische Methoden.

Zwischen Strukturfaktoren oder ihren Produkten lassen sich lineare Gleichungen aufstellen, denen nach Reduzierung auf die Normalgleichungen die Vorzeichen für Strukturfaktoren