

geschlossener Anordnung enthielten. An Komponenten (2) mit mehreren Reaktionszentren finden Mehrfachübertragungen statt.

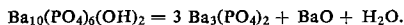
Folgende Diazo-Verbindungen und Chinon-diazide konnten dargestellt werden (in Klammern: Ausb. in %): 5-Diazo-barbitursäure (84), 4-Diazo-3-phenylisoxazol-5-on (77), 4-Diazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on (96), 2-Diazo-indan-1,3-dion (84), 2-Diazo-dimedon (77), ω -Diazo- ω -cyanoacetophenon (88), 1-Diazo-naphtht-2-ol (21), 2,4-Bis-diazo-resorcin (31) und Tris-diazo-phloroglucin (95).

Der Mechanismus der Übertragungsreaktion wurde diskutiert.

Zur Existenz von Erdalkali-oxyapatiten, $M_{10}(XO_4)_6O$

H. Bauer (Vortr.) und W. Balz, Karlsruhe

Nach orientierenden Versuchen [4] zerfällt Bariumphosphat-hydroxylapatit im Vakuum ($\sim 10^{-3}$ Torr) bei 1000°C nach:



Bei 1100°C wird zwar ebenfalls das Konstitutions-Wasser abgespalten, jedoch bleibt die Apatit-Struktur erhalten. Dies ist nur so zu erklären, daß im System $\text{BaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ bei höherer Temperatur Bariumphosphat-oxyapatit, $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$, stabil ist. Die Verbindung bildet durch Abschrecken eine bei Raumtemperatur metastabile Phase. Nach Röntgen-Pulveraufnahmen sind die Gitterkonstanten a_0 und c_0 um je 0,4 % kleiner als die des Bariumphosphathydroxylapatits. Strontiumphosphat-hydroxylapatit verhält sich prinzipiell gleich [5] (dagegen existieren keine Erdalkaliarsenat- oder Erdalkalivanadat-oxyapatite). Calciumphosphat-hydroxylapatit kann zwar partiell unter Erhaltung der Apatit-Struktur entwässert werden; bei vollständigem Entwässern zerfällt er jedoch in ein Gemisch von Tetra- und Tricalciumphosphat. Die vom System $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ zum System $\text{BaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ zunehmende Tendenz zur Bildung von Oxyapatiten läßt sich durch die mit steigendem Radius der konstitutions-bestimmenden Kationen wachsende Ausdehnung der im Apatit-Gitter parallel zur c-Achse verlaufenden Kanäle deuten. Auch der von Merker und Wondratschek [6] beschriebene Oxypropyromorphit, $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$, fügt sich in das Bild ein.

Ein chemischer Weg der Kernverschmelzung

F. Baumgärtner, München

[Vgl. Zusammenfassung in Nachr. Chem. Techn. 12, 175 (1964)].

Katalytische Dehydratisierung mit elementarem Bor

H. J. Becher (Vortr.), L. Marosi und H. Widmann, Stuttgart

Die katalytischen Eigenschaften von elementarem Bor (99-prozentig; dargestellt durch Reduktion von BBr_3 mit H_2 bei 750°C ; nach elektronenmikroskopischer und röntgenographischer Untersuchung sehr feinkristalline α -Modifikation; Teilchendurchmesser ca. $0,075 \mu$) wurden in verschiedenen Zersetzungsreaktionen untersucht. Ameisensäure-Dampf wird zwischen 200 und 300°C dehydratisiert. Die Dehydratisierung von Essigsäure-Dampf zu Essigsäureanhydrid wird erst über 350°C meßbar und verläuft bei 500 bis 550°C mit etwa 25-proz. Ausbeute. Auch Alkohole werden bei 250 bis 350°C nahezu ausschließlich dehydratisiert. Dagegen hat α -Bor auf die Umsetzung von Äthylen oder Isopropylen mit Benzol bei Normaldruck und Temperaturen bis 550°C keinen Einfluß.

Die katalytische Wirksamkeit des Bors entspricht bei den Dehydratisierungen etwa der des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, doch spielt eine

[4] H. Bauer, Angew. Chem. 71, 374 (1959).

[5] W. Balz, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1961.

[6] L. Merker u. H. Wondratschek, Z. anorg. allg. Chem. 306, 25 (1960).

gleichzeitige Dehydrierung beim Bor offensichtlich eine geringere Rolle. Ferner ist für die Umsetzungen wesentlich weniger α -Bor als Al_2O_3 erforderlich. Die Katalyse erfolgt wahrscheinlich an BO- oder BOH-Gruppen in der Grenzfläche des Kontaktes. Aber auch die Bor-Bor-Anordnung muß von Bedeutung sein, da ein feinpulveriges Bor mit höherem amorphem Anteil und etwas größerem Sauerstoffgehalt bei mäßigen Temperaturen eine geringere katalytische Wirksamkeit zeigte.

IR-Spektroskopische Untersuchungen an Nitrosyl- und Carbonyl-Komplexen der Übergangsmetalle

W. Beck (Vortr.) und K. Lottes, München

Bei den zweikernigen Nitrosyl-kobalt- und -nickel-Verbindungen [7] des Typs $(\text{NO})(\text{L})\text{M} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \end{smallmatrix} \text{M}(\text{L})(\text{NO})$ (M-Metall, X =

Halogen, SR; L = PR_3 , AsR_3 , etc.) lassen sich auf Grund der IR-Spektren zwei Verbindungsreihen mit cis- oder transständigen NO-Gruppen unterscheiden. An den cis-Verbindungen $[\text{Co}(\text{NO})(\text{L})\text{SC}_6\text{H}_5]_2$, die zwei NO-Banden zeigen, kann durch Variation des Liganden L der Einfluß elektronischer Effekte auf die Kopplung der beiden durch den Vierring getrennten äquivalenten NO-Oszillatoren nachgewiesen werden.

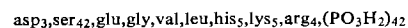
In den Nitrosyl-carbonyl-Komplexen, die sich von den Stammverbindungen $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$, $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{CO})$, $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ und $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ ableiten, fallen die N-O- und C-O-Valenzfrequenzen mit zunehmendem Ersatz von CO-Gruppen durch andere Liganden nach niederen Werten. N-O- und C-O-Kraftkonstanten ändern sich dabei stets im gleichen Verhältnis. Daraus läßt sich auf grundsätzlich gleiche Verhältnisse in den M-C-O- und M-N-O-Bindungen schließen. Wie aus den Bindungsgraden folgt, ist die NO-Gruppe ein stärkerer π -Elektronenacceptor. Aus den Änderungen der N-O-Kraftkonstanten bei Variation der Fremdliganden innerhalb homologer Verbindungen wie $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$, $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{L}_2$, $\text{Mn}(\text{NO})_2\text{L}_2\text{X}$, $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{LX}$ [6], etc. (L = Verbindungen des dreiwertigen Phosphors, Arsens und Antimons, Nitrile, Amine; X = Halogenide, Perfluoralkyle, Mercaptide, Rhodanid) lassen sich Rückschlüsse ziehen auf die Bindung dieser Liganden an das Metall.

Lösungsmittelleffekte an IR-aktiven N-O- und C-O-Normalschwingungen von Metall-nitrosyl- und -carbonyl-Verbindungen zeigen den Einfluß von Struktur und Bindungszustand auf die Wechselwirkung der gelösten Substanz mit dem Solvens. Die C-O- und N-O-Valenzschwingungen substituierter Nitrosyl-carbonyl-Komplexe verschieben sich beim Übergang von unpolaren Lösungsmitteln, wie n-Heptan und Cyclohexan, zu mehr polaren Solventien, wie Chloroform oder Methylenchlorid, nach längeren Wellen. Mit kleineren N-O-Kraftkonstanten – entsprechend einer erhöhten π -Elektronen-Rückbindung vom Metall zur N-O-Gruppe nimmt dabei der Lösungsmittelleffekt zu. In gleicher Weise werden auch die Halbwertsbreiten der CO- und NO-Banden beeinflusst. Aus der Bandenaufspaltung in Lösungsmittelgemischen wird auf definierte lokale Assoziate geschlossen. Bei Nitrosyl-metallchlorid-Verbindungen läßt sich nach den $\nu_{\text{M}-\text{Cl}}$ -Frequenzen endständiges Chlor (M-Cl) von brückenartig gebundenem (M-Cl-M) unterscheiden.

Aminosäuresequenzen im Phosvitin

H.-D. Belitz, Berlin

Phosvitin – das Hauptphosphorprotein des Hühnereidoters mit einem Phosphorgehalt von ca. 10 % – wurde mit Trypsin gespalten. Das enzymatische Hydrolysat wurde am Anionenaustauscher Dowex 1X2 in Peptide getrennt. Ein Peptid mit 63 Aminosäureresten und der Zusammensetzung



[7] W. Hieber et al., Z. anorg. allg. Chem. 316, 305 (1962); 318, 136 (1963); 321, 94 (1963); Chem. Ber. 96, 1643 (1963).

wurde auf seine Aminosäuresequenz untersucht. Durch Kombination verschiedener Hydrolysemethoden (partielle Hydrolyse mit HCl, enzymatische Entphosphorylierung mit anschließender tryptischer Spaltung) wurde das große Peptid in kleinere Bruchstücke zerlegt. Aminosäure- und Endgruppen-Analysen dieser Bruchstücke ergaben folgende partielle Strukturformel:

asp.Pser₆.arg.asp.(Pser₆,lys).(Pser₆,lys).arg.(Pser₆,his).Pser₆.his.lys.asp.gly.val.(Pser₃,glu).lys.(leu,Pser₃).his.his.arg.Pser₆.arg.his.lys;

Im Phosvitin liegen danach Folgen von 3–6 Phosphoserin-Resten vor, die jeweils durch andere, überwiegend basische Aminosäuren unterbrochen werden. Das untersuchte Peptid entspricht rund einem Drittel des gesamten Phosvitin-Moleküls, das bei einem Molekulargewicht von 3×10^4 ca. 170 Aminosäurereste enthält.

Die Kristallstruktur des Titantetrachlorids

H. J. Berthold, Mainz

Farbloses TiCl₄ wurde in einer geschlossenen Apparatur im Vakuum mehrfach fraktioniert destilliert und schließlich in dünnwandige Glaskapillaren von 0,5 mm Durchmesser einkondensiert. Pulveraufnahmen zwischen –30 und –160 °C ließen erkennen, daß in diesem Bereich keine Modifikationswechsel auftreten. Zur Gewinnung von Einkristallen wurde das TiCl₄ zunächst durch einen kalten Luftstrom gefroren, und die Temperatur des Luftstroms dann bis kurz unterhalb des Schmelzpunkts erhöht. Dann wurde das TiCl₄ durch eine etwa 1–2 mm von der Kapillare entfernte, seitlich in das Goniometer eingeführte Düse mit Luft von Zimmertemperatur angeblasen und durch langsames Verschieben der Düse gegen die Röhrchenspitze soweit aufgeschmolzen, daß nur noch ein kleiner Kristallit zu erkennen war. Durch sehr langsames Verschieben der Düse in umgekehrter Richtung gelang es, völlig durchsichtige Einkristalle zu züchten. Ihr Wachstum wurde im polarisierten Licht verfolgt und fehlerhafte Stellen durch Verschieben der Düse sofort wieder geschmolzen.

TiCl₄ kristallisiert bei –40 °C in der monoklinen Raumgruppe C_{2h}²–P2₁/c mit Z = 4 Molekeln; a = 9,81 ± 0,05 Å, b = 6,52 ± 0,03 Å, c = 9,84 ± 0,05 Å, $\beta = 104^\circ \pm 1^\circ$.

Die Struktur des TiCl₄ entspricht der des SnBr₄, die kürzlich [8] aufgeklärt wurde. Die Chloratome bilden eine geringfügig verzerrte, hexagonal dichteste Kugelpackung, deren tetraedrische Lücken zu 1/8 mit Ti-Atomen besetzt sind. Bisher durchgeführte Intensitätsrechnungen lassen erkennen, daß die Parameter der Chlor- und Titanatome nur wenig von denen der Brom- und Zinnatome im SnBr₄ abweichen. Geringfügige Unterschiede sind jedoch vorhanden und auf Grund der verschiedenen Verhältnisse zwischen den intramolekularen und intermolekularen Halogenabständen sowie der vermutlich unterschiedlichen Deformierung der Tetraeder in beiden Verbindungen auch zu erwarten.

Mit den Parametern des SnBr₄ ergeben sich für kristallisiertes TiCl₄ bei –40 °C folgende Abstände: Mittlerer Kantenabstand der Tetraeder 3,62 Å; mittlerer Chlor-Chlor-Abstand benachbarter Tetraeder 3,84 Å; nächster Chlor-Chlor-Abstand benachbarter Tetraeder 3,67 Å. Der Ti-Cl-Abstand liegt im Kristall im Mittel bei 2,22 Å, während durch Elektronenbeugungsuntersuchungen an der freien Molekel ein Abstand von 2,18 ± 0,04 Å gefunden wurde [9]. Da die von uns angegebenen Abstände Durchschnittswerte darstellen, darf angenommen werden, daß sie sich auch bei Verwendung der dem TiCl₄ zugehörigen Parameter nur unwesentlich ändern werden. Mit kovalenten Einfachbindungsradialen errechnet sich für TiCl₄ ein Ti-Cl-Abstand von 2,27 Å.

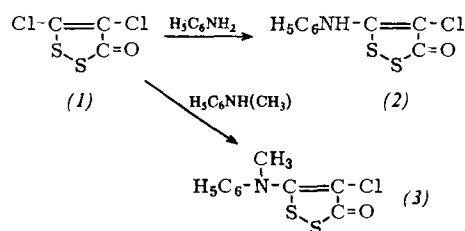
[8] P. Brand u. H. Sackmann, Acta crystallogr. 16, 446 (1963).

[9] M. W. Lister u. L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 37, 393 (1941).

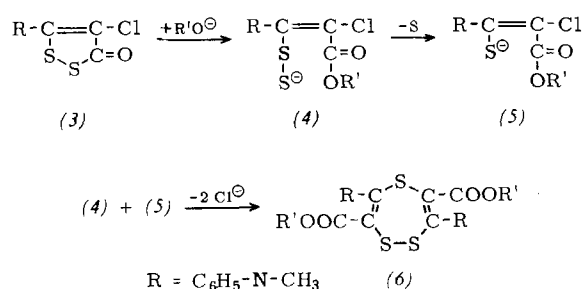
Die alkalische Spaltung des 1.2-Dithia-cyclopenten-3-on-Rings

F. Boberg, Hannover

4,5-Dichlor-1.2-dithia-cyclopenten-3-on (1) [10] reagiert mit Anilin zur 5-Anilino-Verbindung (2) mit einer sauren NH-Gruppe. Methylierung der Natrium- oder Kaliumverbindung von (2) führt zu (3), das auch direkt aus (1) und N-Methylanilin zugänglich ist.



Mit alkoholischem Alkali wird aus (3) das 1.2.5-Trithia-cycloheptadien-Derivat (6) erhalten. Damit ist bewiesen, daß der 1.2-Dithiacyclopentenon-Ring von nucleophilen Reaktionspartnern an der CO–S-Bindung geöffnet wird.

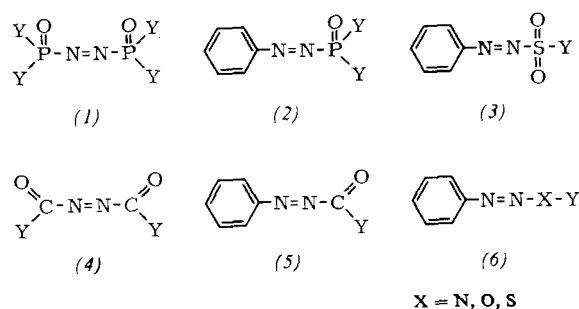


Auf diesem Wege sind auch 1.2.5-Trithia-cycloheptadiene mit anderen Resten R und R' zugänglich.

Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution bei Azo-Verbindungen

H. Bock (Vortr.), E. Baltin, J. Kroner und G. Rudolph, München

Azo-bis(phosphonsäure)-Derivate (1) [11] enthalten ein räumlich wenig ausgedehntes π -System. Ihr faszinierendes Violett gab Anlaß zur Darstellung und spektroskopischen Charakterisierung von mehr als 60 Azo-Verbindungen der Typen (1) bis (6).



Dabei zeigten sich insbesondere bei den farbbedingenden langwelligen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen Regelmäßigkeiten, die eine Annahme substituentenspezifischer Absorptionsinkremente rechtfertigen: So finden sich die $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima ungleich substituierter Azo-Verbindungen A–N=N–B nach Lage und

[10] F. Boberg u. A. Marei, Angew. Chem. 74, 495 (1962).

[11] H. Bock u. G. Rudolph, Chem. Ber. 94, 1457 (1961).