

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

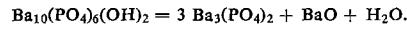
Folgende Diazo-Verbindungen und Chinon-diazide konnten dargestellt werden (in Klammern: Ausb. in %): 5-Diazo-barbitursäure (84), 4-Diazo-3-phenylisoxazol-5-on (77), 4-Diazo-1-phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on (96), 2-Diazo-indan-1,3-dion (84), 2-Diazo-dimedon (77), ω -Diazo- ω -cyano-acetophenon (88), 1-Diazo-naphth-2-ol (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, $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6O$, 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 Oxypyromorphit, $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6O$, 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 Zersetzungreaktionen 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 $(\text{NO})(\text{L})\overset{\text{X}}{\underset{\text{X}}{\text{M}}} \text{M}(\text{L})(\text{NO})$ (M -Metall, X = Halogen, SR ; $\text{L} = \text{PR}_3$, 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 ($\text{M}-\text{Cl}$) von brückenartig gebundenem ($\text{M}-\text{Cl}-\text{M}$) unterscheiden.

Aminosäuresequenzen im Phosvitin

H.-D. Belitz, Berlin

Phosvitin – das Hauptphosphoprotein des Hühnereidotters 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

asp₃,ser₄₂,glu,gly,val,leu,hiss,lys₅,arg₄,(PO₃H₂)₄₂

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