

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.(Ieu,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 Titanetetrachlorids

H. J. Berthold, Mainz

Farbloses $TiCl_4$ 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 $-160^\circ C$ ließen erkennen, daß in diesem Bereich keine Modifikationswechsel auftreten. Zur Gewinnung von Einkristallen wurde das $TiCl_4$ zunächst durch einen kalten Luftstrom gefroren, und die Temperatur des Luftstroms dann bis kurz unterhalb des Schmelzpunkts erhöht. Dann wurde das $TiCl_4$ 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.

$TiCl_4$ kristallisiert bei $-40^\circ C$ in der monoklinen Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_1/c$ mit $Z = 4$ Molekülen; $a = 9,81 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $b = 6,52 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $c = 9,84 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $\beta = 104^\circ \pm 1^\circ$.

Die Struktur des $TiCl_4$ entspricht der des $SnBr_4$, 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. Bis-her durchgeführte Intensitätsrechnungen lassen erkennen, daß die Parameter der Chlor- und Titanatome nur wenig von denen der Brom- und Zinnatome im $SnBr_4$ 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 $SnBr_4$ ergeben sich für kristallisierte $TiCl_4$ bei $-40^\circ C$ folgende Abstände: Mittlerer Kantenabstand der Tetraeder $3,62 \text{ \AA}$; mittlerer Chlor-Chlor-Abstand benachbarter Tetraeder $3,84 \text{ \AA}$; nächster Chlor-Chlor-Abstand benachbarter Tetraeder $3,67 \text{ \AA}$. Der $TiCl$ -Abstand liegt im Kristall im Mittel bei $2,22 \text{ \AA}$, während durch Elektronenbeugungsuntersuchungen an der freien Molekel ein Abstand von $2,18 \pm 0,04 \text{ \AA}$ gefunden wurde [9]. Da die von uns angegebenen Abstände Durchschnittswerte darstellen, darf angenommen werden, daß sie sich auch bei Verwendung der dem $TiCl_4$ zugehörigen Parameter nur unwesentlich ändern werden. Mit kovalenten Einfachbindungsradien errechnet sich für $TiCl_4$ ein $TiCl$ -Abstand von $2,27 \text{ \AA}$.

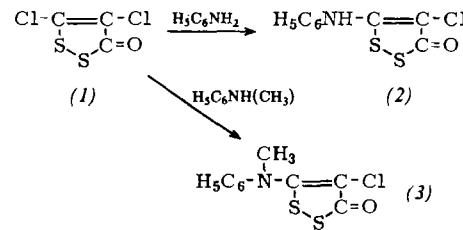
[8] P. Brand u. H. Sackmann, Acta crystallogr. 16, 446 (1963).

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

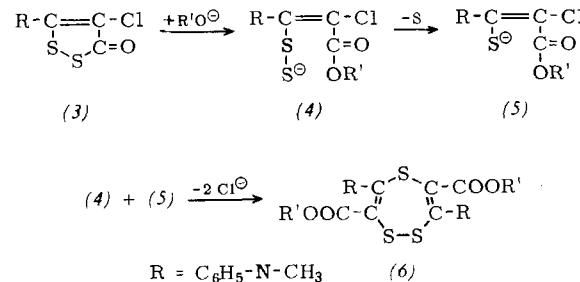
Die alkalische Spaltung des 1,2-Dithia-cyclopenten-3-on-Rings

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-Methyl-anilin 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.

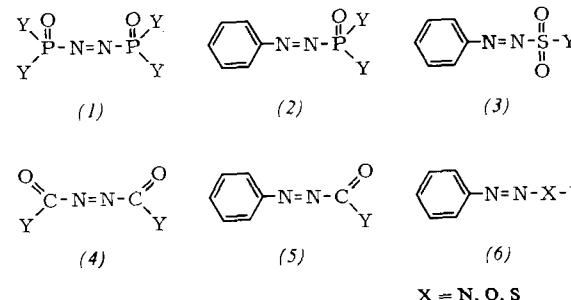


Auf diesem Wege sind auch 1,2,5-Trithia-cycloheptadiene mit anderen Resten R und R' zugänglich.

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).