

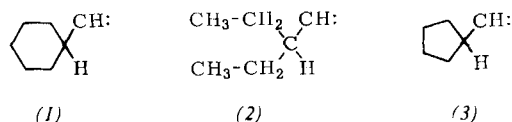
Pa(IV) der Fall, von denen BaPaO_3 , SrPaO_3 , $\text{PaO}_2 \cdot 2 \text{X}_2\text{O}_5$ ($\text{X} = \text{Nb, Ta}$), α - und β - PaGeO_4 sowie α - und β - PaSiO_4 den analogen Verbindungen des Thoriums, Urans, Neptuniums und Plutoniums entsprechen. Vom Pa_2O_5 existiert neben der orthorhombischen Hochtemperaturmodifikation eine kubische Tieftemperaturmodifikation mit Fluoritstruktur. Daher bildet ThO_2 mit Pa_2O_5 unterhalb ca. 800°C eine lückenlose Mischkristallreihe mit Fluoritstruktur, während oberhalb ca. 1000°C Entmischung zu einer festen Lösung von Pa_2O_5 in ThO_2 und einer festen Lösung von ThO_2 in β - Pa_2O_5 eintritt. Mit den Oxyden der dreiwertigen Lanthaniden und einiger Actiniden bildet Pa_2O_5 Doppeloxys ($\text{M}_{0,5}^{\text{III}}, \text{Pa}_{0,5}$) $_2$ mit Fluoritstruktur und statistischer Verteilung der Metallionen. ($\text{M}_{0,5}^{\text{III}}, \text{Pa}_{0,5}$) $_2$ nimmt weiteres $\text{MO}_{1,5}$ in fester Lösung auf, wobei zwischen der gelösten Menge und der Art von $\text{M}(\text{III})$ eine enge Beziehung besteht. ($\text{M}_{0,5}^{\text{III}}, \text{Pa}_{0,5}$) $_2$ reagiert mit BaO zu $\text{Ba}(\text{M}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_3$, das wie $\text{Ba}(\text{Ba}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ kubische, geordnete Perowskitstruktur besitzt. Im System Alkalioxyd/ Pa_2O_5 wurden bisher folgende ternären Oxyde dargestellt: LiPaO_3 , Li_3PaO_4 und Li_7PaO_6 (beide isotyp mit den analogen Uranverbindungen), NaPaO_3 (GdFeO_3 -Typ) und Na_3PaO_4 (Li_3SbO_4 -Typ).

Bedingt durch die α -Aktivität des ^{231}Pa ist in den ternären Oxyden des Protactiniums eine mit der Lagerzeit verbundene Zunahme der Elementarzellengröße zu beobachten (Bildung von Frenkel-Fehlstellen durch α -Teilchen und Rückstoßatome des α -Zerfalls).

Sterische Effekte bei Carben-Reaktionen

W. Kirmse (Vortr.) und G. Wächtershäuser, Marburg/Lahn

Wir untersuchen den Einfluß sterischer Faktoren auf die intramolekulare Einschleibungsreaktionen von Alkylcarbenen. Die relativen Ausbeuten an Olefinen und Cyclopropanderivaten in der Reihe (1)–(3) weisen auf einen Übergangszustand der Einschleibung hin, in dem Carben-Kohlenstoff und C–H-Bindung annähernd in einer Ebene liegen.



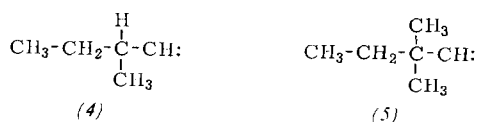
Olefin: Cyclopropan =
11,5

2,8

0,38

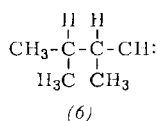
Damit läßt sich die bevorzugte Bildung von trans-1.2-Dialkylcyclopropanen aus Alkylcarbenen, z.B. (2), auf den „eclipsing effect“ des cis-Übergangszustandes zurückführen.

Ebenso wird durch die schrittweise Einführung von Methylgruppen (4)–(7) die „natürliche“ Bevorzugung von sec. und tert. Wasserstoff bei der Einschleibungsreaktion umgekehrt:

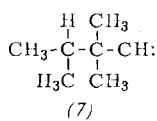


sec: prim (trans) 1,80
(cis) 0,75

sec: prim 0,78



tert: prim 0,96



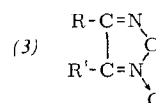
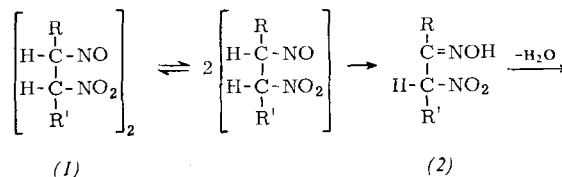
tert: prim 0,39

Gleiche sterische „Belastungen“ [(4)trans \rightarrow (4)cis; (4)trans \rightarrow (5); (6) \rightarrow (7)] bewirken gleiche Änderungen der Produktverhältnisse. Die „Freiheit“ der Carben-Zwischenstufe läßt sich mit Hilfe dieser Ergebnisse wesentlich schärfer als bisher abgrenzen.

Synthesen von α,ω -Diaminen über Pseudonitrosite, Nitroxime und Furoxane

D. Klamann (Vortr.) und W. Koser, Hamburg

Die Einführung vicinaler Nitro- und Nitrosogruppen in aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe gelingt besonders günstig durch Einleiten eines kurz vorher gebildeten Gemisches aus Stickstoffmonoxyd und Luft oder Sauerstoff in die Lösungen der Mono- oder Polyolefine. Die gebildeten Pseudonitrosite (1) konnten bisher nicht generell unter Erhaltung beider Stickstoff-Funktionen in reaktionsfähige Verbindungen übergeführt werden. Die hierzu notwendige Monomerisierung der dimeren Nitrosogruppe gelingt durch Erwärmen in aprotischen, dipolaren Lösungsmitteln; bei längerem Erwärmen oder höherer Temperatur erfolgt Umlagerung in die Nitroxime (2), die sich auch beim Behandeln der Pseudonitrosite mit überhitztem Wasserdampf bilden. Die Nitroxime geben keine Beckmann-Umlagerung, sondern liefern mit wasserabsplappenden Mitteln leicht Furoxane (3), die direkt oder in zwei Stufen zu den Furazanen reduziert werden können. Zur Darstellung der Furoxane kann man auch von den Pseudonitrositen direkt ausgehen.



Katalytische Hydrierung des Furoxan-Moleküls ergibt zwei primäre Amine $\text{R}-\text{CH}_2\text{NH}_2$ und $\text{R}'-\text{CH}_2\text{NH}_2$. Aus Furoxanen mit cyclischem C-Skelett entstehen α,ω -Diamine, die auf diesem Wege technisch zugänglich sind.

Chemische Untersuchungen an Chondroitinschwefelsäure-Protein-Komplexen zur Erforschung der Arteriosklerose und der Alterungsvorgänge

Almuth Klemer (Vortr.) und K. Homberg, Münster

Aus den wasserlöslichen Anteilen normaler und arteriosklerotisch veränderter menschlicher Aorten werden chromatographisch reine Chondroitinschwefelsäure-C-Protein-Komplexe isoliert. Die Ausbeute beträgt bei normalen Aorten 0,13 %, während sie bei kranken Aorten stets etwa doppelt so groß ist. Im chemischen Aufbau und im Molekulargewicht der Komplexe bestehen keine Unterschiede. Die Polysaccharid- und Protein-Komponente wurden eingehend untersucht.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

	normale Aorten	arteriosklerotische Aorten
Wäßriger Extrakt [Teile des Rohgewichts]	1/3	1/3
Angereicherte Fraktion:		
Glucosamin [%]	3	2,6
Galaktosamin + Talosamin [%]	3,1	2,6
Ausbeute an CS-Protein [%]	0,13	0,25
Sedimentationskonstante	2,47 S	2,47 S
Protein-Komponente,		
Aminosäuren	16 [a]	16 [a]
Protein im CS-Protein [%]	≈ 7	≈ 7
S-Gehalt der Polysaccharid-Komponente [%]	5,54	5,50
Polysaccharid im CS-Protein [%]	92,5	91,9
Molgewichtseinheit, berechnet	158 000	158 000
IR-Spektrum	CS–C-Protein	CS–C-Protein

[a] Außerdem eine unbekannte Aminosäure.