

strom von den angrenzenden Dachflächen geschützt, deren Versetzungsstufe einen etwas höheren Dampfdruck besitzt. Nach der Theorie kann der Schutz unter Umständen bis ins hohe Vakuum hinein wirksam bleiben, so daß eine kritische Untersättigung nicht bei allen Nadeln aufzutreten braucht.

[VB 808]

Die Bestimmung von Polarität und Asymmetrie chemischer Bindungen aus Kernquadrupol-Kopplungskonstanten

W. Zeil, Kiel [*]

GDCh-Ortsverband Freiburg, am 28. Februar 1964

In Fortführung unserer Untersuchungen über die Abhängigkeit der Bindungseigenschaften vom Grade der Hybridisierung sowie über den physikalischen Nachweis der Delokalisierung von π -Elektronen in Acetylenen haben wir mit Hilfe eines selbstgebauten Kernquadrupolresonanz-Spektrometers, das den Bereich von 15 bis 45 MHz überstreicht, sowie eines Gerätes für den Bereich von 150 bis 350 MHz, die Kernquadrupol-Kopplungskonstanten von Tellur- und Chloracetylen-Verbindungen gemessen.

An den Tellur-Verbindungen erhielten wir folgende Ergebnisse:

	eQq [MHz]	Ionencharakter		Orbital-Elektronen- negativität des Te für	
		Te—C	Te—X	sp ²	pd
Te(CH ₃) ₂ Cl ₂	35,88	2 %	54 %	2,6	1,9
Te(CH ₃) ₂ J ₂	335,0 668,4	4 %	36 %	2,8	1,6

An den Acetylen-Verbindungen wurden folgende Kernquadrupol-Kopplungskonstanten gemessen und der partielle Doppelbindungscharakter der C—Cl-Bindung nach Townes und Dailey [1] berechnet:

	eQq [MHz]	π -Charakter
(CH ₃) ₃ C—C \equiv C—Cl	78,3	0,58
(CH ₃) ₃ Si—C \equiv C—Cl	76,3	0,62
(CH ₃) ₃ Ge—C \equiv C—Cl	76,4	0,62

[VB 810]

Neues über Acyl-heterocumulene

J. Goerdeler, Bonn

GDCh-Ortsverband Krefeld,
am 30. April 1964 in Krefeld-Uerdingen

Acyl-isothiocyanate (1) addieren sich an das β -C-Atom primärer und sekundärer Enamine (2) [2] zu den Verbindungen (3); wie Enamine reagieren auch Acetimidester und -amidine mit aktivierenden Gruppen (Ester, Keton) in α -Stellung. Kondensation von (3) (alkalisch ausgelöst oder spontan) liefert Pyrimidin-4-thione (4) mit Amino- oder Alkoxy-Gruppen in 6-Stellung. Entsprechend werden bei der dehydrierenden Cyclisierung 3,5-Diamino-isothiazole (5) oder 3-Alkoxy-5-amino-isothiazole (5) erhalten (Arbeiten mit U. Keuser).

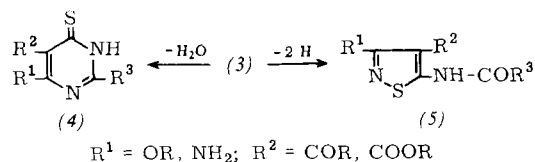
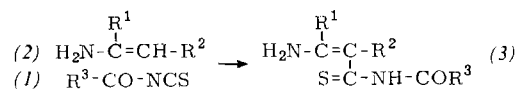
Die monomeren Imido-yl-isothiocyanate (6) gehen leicht in Dimere (Imido-yl-triazin-dithione) über [3]. Andererseits lie-

[*] Anschrift: Karlsruhe, Hertzstr. 16 (Westhochschule).

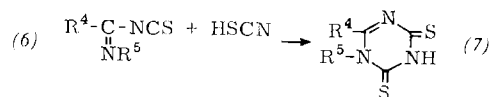
[1] C. H. Townes, Handbuch der Physik. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, Bd. XXXVIII/1, S. 377.

[2] J. Goerdeler u. H. Pohland, Chem. Ber. 96, 526 (1963).

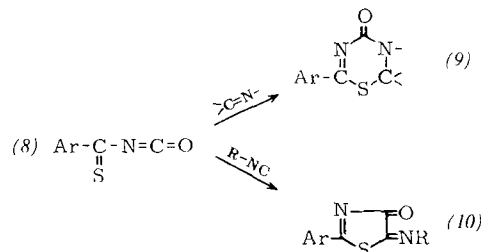
[3] J. Goerdeler u. D. Weber, Tetrahedron Letters 1964, 799.



fern sie Triazindithione (7) auch glatt mit Rhodanwasserstoff. Das bestätigt eine Hypothese von I. Ugi und F. Rosendahl [4], nach der bei der Addition von HSCN an Isonitril intermediär ein Imido-yl-isothiocyanat entstehen soll. Bemerkenswert ist jedoch, daß Methyl- und Phenylsenföli sich nicht an die monomeren Imido-yl-isothiocyanate addieren.



Die thermische Spaltung von 2-Aryl-thiazol-4,5-dionen liefert Thioacyl-isocyanate (8) [5], von denen das Phenyl-Derivat in Substanz isoliert werden konnte (Fp = 16,5 °C). Addition von aromatischen und heterocyclischen Aminen an (8) führt zu den thioacylierten Harnstoffen; im aliphatischen Bereich spielen Nebenreaktionen hinein. Thiobenzoyl-harnstoff kann jedoch glatt durch Verseifung von N-Thiobenzoyl-N'-benzoyl-harnstoff erhalten werden.



Cyclo-1,4-Additionen an (8) mit Morpholinocyclohexen, Dicyclohexylcarbodiimid, Benzalanilin und Phenylisocyanat ergeben Thiazin- oder Thiadiazin-Derivate (9), mit Isonitrilen 2-Aryl-4-oxo-thiazolin-5-imide. Entsprechend reagiert Benzoylisocyanat mit Isonitrilen [6]. Diese (reversiblen) Cycloadditionen lassen sich meist schon mit den Vorstufen der Thioacyl-isocyanate ausführen (Arbeiten mit H. Schenk).

[VB 821]

Zum biologischen Transport von Aminosäuren und Peptiden

J. F. Diehl, Little Rock, Arkansas (USA)

Kolloquium des Deutschen Wollforschungsinstituts an der Technischen Hochschule Aachen, am 5. Mai 1964 [7].

Frühere Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Umsatzes von Gewebeproteinen haben darauf hingewiesen, wie wichtig es ist, die Beschaffenheit der intrazellulären Aminosäurepools zu kennen [8]. Diese wird u. a. durch die Geschwindigkeit des Aminosäuretransports durch die Zell-

[4] I. Ugi u. F. Rosendahl, Liebigs Ann. Chem. 670, 80 (1963).

[5] J. Goerdeler u. H. Schenk, Angew. Chem. 75, 675 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 552 (1963).

[6] Unabhängig hat R. Neidlein die gleiche Isonitril-Reaktion mit Benzoyl- und Thiobenzoyl-isocyanat beobachtet. (Angew. Chem. 76, 500 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 446 (1964).

[7] Ebenfalls vorgetragen im Kolloquium des Max-Planck-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg, am 11. Mai 1964.

[8] J. F. Diehl, Angew. Chem. 73, 684 (1961).