

stitutionell verschiedene aliphatische und aromatische Carbonsäuren in 1 M LiCl-Lösung bestimmt.

Da hiermit kinetische Daten für eine größere Anzahl von Säuren vorliegen, ist die Formulierung von Korrelationen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und der Struktur der Säuren und ihrer Anionen möglich, während bisher derartige Überlegungen allein auf den Gleichgewichtskonstanten basierten. Normalerweise verläuft die Rekombination rein diffusionsbedingt, und man erhält einen einheitlichen Wert für die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante  $k_r$ ,

$$k_r \approx 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Mol}^{-1} \text{ sec} \text{ in 1 M LiCl}$$

da der Diffusionskoeffizient des Wasserstoff-Ions den dominierenden Einfluß ausübt. Es ergibt sich dann eine lineare Abhängigkeit zwischen Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante  $k_d$  und Gleichgewichtskonstante. Daraus läßt sich  $k_d$  für weitere Säuren mit Normalverhalten bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstante vorhersagen. Die konstitutionellen Einflüsse (induktive und mesomere Effekte) spiegeln sich in den Beiträgen von  $k_d$  wider. Abweichungen vom Normalverhalten bestehen, wenn die Rekombination infolge sterischer Einflüsse behindert wird, wobei sich besonders nachhaltig die Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken im Anion (Milchsäure, Salicylsäure) auswirkt. In diesen Fällen geben nur kinetische Messungen vollen Aufschluß über das Dissoziations- und Rekombinationsverhalten. Auch folgt dann aus  $k_r$  die Stabilitätskonstante der intramolekularen Wasserstoffbrücke im Anion. Schließlich ergeben sich Aussagen über den Salzeinfluß auf die Geschwindigkeit der Dissoziation und Rekombination.

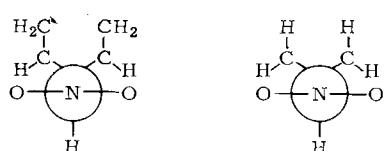
#### Konformationsanalyse von Nitrosteroiden mit Hilfe des Circularidichroismus

G. Shatzke, Bonn

Nitrosteroide weisen um  $280 \text{ m}\mu$  einen Cotton-Effekt auf, daneben ist in einigen Fällen die Absorptionsbande um  $320 \text{ m}\mu$  ebenfalls circularidichroitisch.

Bei beiden Banden handelt es sich um  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge; nur der erste Übergang weist die der Carbonyl-Anregung analogen Symmetrieeigenschaften auf. Auf die  $280\text{-m}\mu$ -Bande lassen sich also die an Ketonen gefundenen Regeln sinngemäß anwenden [9].

An Nitro-Verbindungen, bei denen die freie Rotation des  $\text{NO}_2$  gehindert ist, wird der Zusammenhang zwischen Circularidichroismus und Konformation axial und äquatorial angeordneter Nitrogruppen abgeleitet; für Nitrogruppen wird eine modifizierte Octantenregel angegeben. Die beiden Symmetrieebenen der  $\text{NO}_2$ -Gruppe und eine dritte, dazu senkrechte Ebene – zwischen den Stickstoff und die beiden Sauerstoffatome gelegt – teilen den Raum um das Molekül wie bei Ketonen auf; die Beiträge der C-Atome werden aber mit umgekehrtem Vorzeichen wie bei den Ketonen gerechnet. Messungen des Circularidichroismus an geminalen Nitrohalogensteroiden bei  $-188^\circ\text{C}$  stützen die angegebene Regel. Aus den Ergebnissen folgt, daß bei ungehinderten Nitrocyclohexanen die folgenden Konformationen energetisch am meisten begünstigt sind:



axiale  $\text{NO}_2$ -Gruppe äquatoriale  $\text{NO}_2$ -Gruppe

[9] W. Moffit, R. B. Woodward, A. Moscowitz, W. Klyne u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 83, 4013 (1961).

#### Präparative dünnsschichtchromatographische Trennung von Phosphatiden und dünnsschichtchromatographischer Nachweis ihrer Hydrolyseprodukte

O. W. Thiele und W. Wober, Göttingen

Phosphatide können dünnsschichtchromatographisch auf Kieselgel G mit Diisobutylketon/Ameisensäure/Wasser (40:15:2) getrennt werden. Als Universalfär bemittel für Lipide hat sich boratgepufferte Bromthymolblaulösung bewährt, für primäre Amine Ninhydrin, für quartäre Amine Dragendorffs Reagens, das der Färbung mit Ninhydrin auf derselben Platte folgt. Da bei säulenchromatographischer Trennung von Phosphatiden selten reine Fraktionen erhalten werden, ist die anschließende Dünnsschichtchromatographie im präparativen Maßstab von großem Nutzen. Hierzu wird das Substanzgemisch auf der Startlinie als 18 cm langer Streifen (mit 0,1 mg/cm) aufgetragen. Nach Entwickeln des Chromatogramms und Anfärben eines schmalen Seitenstreifens wird die gewünschte Fraktion samt Adsorptionsmittel abgekratzt und aus dem Adsorptionsmittel extrahiert.

Nach alkalischer Hydrolyse erhält man gewöhnlich Fettsäuren, Amine und Phosphatester (die selbst schwer spaltbar sind). Die Fettsäuren werden als Methylester der gaschromatographischen Analyse zugeführt. Die Amine werden auf Kieselgel G mit 96 Vol.-% Äthanol/Wasser (63:37) oder n-Butanol/Eisessig/Wasser (3:1:1) oder n-Propanol/34 % Ammoniakwasser (67:33) dünnsschicht-chromatographiert. Für die Identifizierung der Phosphatester wurde ein dünnsschichtchromatographisches Verfahren auf Celluloseplatten ausgearbeitet, wobei ammoniakalische (z. B. 0,5 N Ammoniakwasser/Methanol 2:3) oder saure Systeme (z. B. Eisessig/n-Propanol/Wasser 1:2:1) als Fließmittel dienen. Gegenüber papierchromatographischen Verfahren hat die Dünnsschichtchromatographie auf Celluloseplatten den Vorteil der größeren Trennschärfe, der sauberen Anwendbarkeit von Phosphatreaktien (Hanes-Isherwood-Sprühreaktien) und der Resistenz der Celluloseschichten gegenüber aggressiven Sprühreaktien.

[VB 819]

#### Neuere Struktur-Untersuchungen an Edelmetall-Verbindungen

K. Brodersen, Aachen

GDCh-Ortsverband Heidelberg, am 26. Mai 1964

Iridium(III)-chlorid bildet zwei Modifikationen, die sich in Kristallform, Farbe und Magnetismus unterscheiden. Die monokline Modifikation bildet plättchenförmige Kristalle mit den Gitterkonstanten  $a = 5,99 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,36 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,98 \text{ \AA}$  und  $\beta = 109^\circ 27'$ . Die Anordnung der Atome in der Elementarzelle entspricht der im Aluminium(III)-chlorid, die Parameter der Chloratome unterscheiden sich allerdings geringfügig.

Platin(II)-chlorid kristallisiert nadelförmig in hexagonalen Säulen. Die rhomboedrische Elementarzelle mit den Abmessungen  $a = 8,09 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 108^\circ 15'$  enthält sechs Formeleinheiten. Aus Weissenberg- und Precession-Aufnahmen konnten die Punktlagen ermittelt werden: Raumgruppe:  $D_{3d}^5 - C\bar{3} m$ ;

Punktlagen: 6 Pt auf 6 (h):  $x = 0,079$  und  $z = 0,333$   
6 Cl auf 6 (h):  $x = 0,583$  und  $z = 0,825$   
6 Cl auf 6 (f):  $x = 0,258$

Die sechs Platinatome sind oktaederförmig angeordnet. Die Pt-Pt-Abstände betragen  $3,32 \text{ \AA}$  bzw.  $3,40 \text{ \AA}$ . Jedes Platinatom ist fast quadratisch von vier Chloratomen umgeben mit den Pt-Cl-Abständen  $2,34 \text{ \AA}$  bzw.  $2,39 \text{ \AA}$ . Die 12 Chloratome befinden sich vor den 12 Kanten des  $\text{Pt}_6$ -Oktaeders. Platin(II)-chlorid hat demnach eine  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Insel-Struktur mit schwachen Metall-Metall-Bindungen.

[VB 823]