

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 ,

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

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 Beträgen 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.

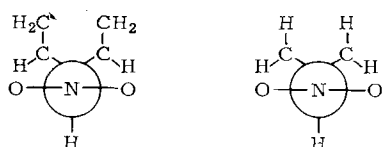
Konformationsanalyse von Nitrosteroiden mit Hilfe des Circular dichroismus

G. Snatzke, Bonn

Nitrosteroiden weisen um 280 m μ einen Cotton-Effekt auf, daneben ist in einigen Fällen die Absorptionsbande um 320 m μ ebenfalls circular dichroitisch.

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-m μ -Bande lassen sich also die an Ketonen gefundenen Regeln sinngemäß anwenden [9].

An Nitro-Verbindungen, bei denen die freie Rotation des NO₂ gehindert ist, wird der Zusammenhang zwischen Circular dichroismus und Konformation axial und äquatorial angeordneter Nitrogruppen abgeleitet; für Nitrogruppen wird eine modifizierte Octantenregel angegeben. Die beiden Symmetrieebenen der NO₂-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 Circular dichroismus an geminalen Nitrohalogensteroiden bei -188 °C stützen die angegebene Regel. Aus den Ergebnissen folgt, daß bei ungehinderten Nitrocyclohexanen die folgenden Konformationen energetisch am meisten begünstigt sind:



axiale NO₂-Gruppe äquatoriale NO₂-Gruppe

[9] W. Moffit, R. B. Woodward, A. Moscovitz, 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 Universalfärbemittel 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 der Phosphatide erhält man gewöhnlich Fettsäuren, Amine und Phosphatester (die selbst schwer spaltbar sind). Die Fettsäuren werden als Methyl-ester 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) dünnsschichtchromatographiert. 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 Phosphatreagentien (*Hanes-Isherwood*-Sprühreagens) und der Resistenz der Celluloseschichten gegenüber aggressiven Sprühreagentien. [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: $D_{3d}^5 - C 3 m$;

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): $x = 0,258j$

Die sechs Platinatome sind oktaederförmig angeordnet. Die Pt-Pt-Abstände betragen 3,32 Å bzw. 3,40 Å. Jedes Platinatom ist fast quadratisch von vier Chloratomen umgeben mit den Pt-Cl-Abständen 2,34 Å bzw. 2,39 Å. Die 12 Chloratome befinden sich vor den 12 Kanten des Pt₆-Oktaeders. Platin(II)-chlorid hat demnach eine Pt₆Cl₁₂-Insel-Struktur mit schwachen Metall-Metall-Bindungen. [VB 823]