

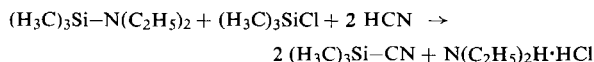
stituenteneffekt ($10^4 \text{ k [sec}^{-1}]$) beträgt in Benzol bei 20°C für 5-CH₃: 2,75; 5-Cl: 3,82; 5-Br: 5,08; 5-OCH₃: 1,23) läßt sich mit einem Zerfall von (1) unter cyclischer Elektronenverschiebung (3) deuten.

24

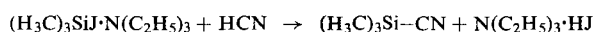
Reaktion von Silylaminen mit Blausäure und Halogencyan

J. Hudeck, München

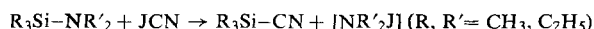
Die Reaktion von Blausäure mit Organosilylaminen [1] wird durch das entsprechende Organochlorsilan beschleunigt [2]. Man erhält Organocycansilane, z. B. nach:



Die Ausbeute beträgt 53 %. Eine Ausbeute von ca. 80 % erhält man, wenn man Blausäure mit dem aus Trimethyljodsilan und Triäthylamin bei $< -20^\circ\text{C}$ gebildeten Addukt umsetzt:

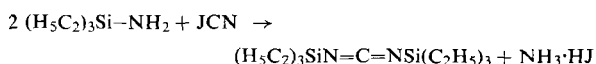


Organocycansilane entstehen mit Ausbeuten bis zu 60 % auch bei der Einwirkung von Jodcyan auf Alkyl-dialkylamino-silane.

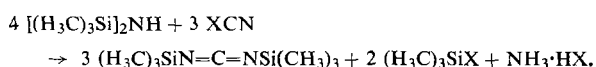


Der Reaktionsverlauf wird durch die Substituenten an Silicium und Stickstoff sowie durch die Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) stark beeinflusst.

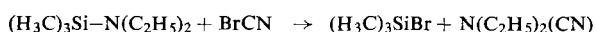
Triäthylsilylamin und Bis-(trimethylsilyl)-amin bilden mit Jodcyan bei 100°C im Einschlußrohr Bis-(trialkylsilyl)-carbodiimide:



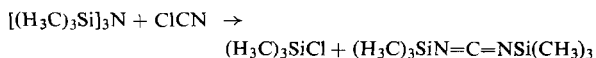
Ebenso reagieren Bromcyan und Chlorcyan mit Bis-(trimethylsilyl)-amin ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$):



Bromcyan reagierte ferner – im Gegensatz zu Jodcyan (siehe oben) – mit Trimethyl-diäthylamino-silan zu Trimethylbromsilan (Ausbeute 85 %) und Diäthylcyanamid:



Tris-(trimethylsilyl)-amin setzt sich mit Chlorcyan auch bei 200°C nur unvollständig um:



25

Intermolekulare Wechselwirkungen bei der Wärmeaggregation globulärer Proteine in Lösung

R. Jaenicke, Frankfurt/Main

Die Wärmeaggregation globulärer Proteine in Lösung wird im allgemeinen Fall (SH-SS-Proteine) durch Koagulations- und Austausch-Vorgänge verursacht. Die dabei auftretenden Bindungstypen können durch spezifische Hemmung der Ag-

[1] T. A. Bither, W. H. Knoch, R. V. Lindsey jr. u. W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 80, 4151 (1958).

[2] J. Hudeck, Dissertation, Universität München, 1961.

gregation oder durch den Abbau gebildeter Aggregate unterschieden werden.

Die Aggregation durch Bildung covalenter Bindungen (Disulfid- und Schwefeläther-Brücken) tritt (außer unter den Bedingungen der Lanthioninbildung) gegenüber der Koagulation durch Nebenvalenzen, die als Primärreaktion der Aggregation anzusehen ist, generell zurück. Ionenpaar-Bindungen sind als Ursache der Koagulation auszuschließen, da Guanidin-hydrochlorid und Harnstoff die Aggregate in gleichem Maße abbauen; auch das Verhalten von dinitrophenylierten und acetylierten Proteinen spricht gegen Ionenpaar-Bindungen. Zwischen Wasserstoffbrücken und hydrophoben Wechselwirkungen läßt sich mit Hilfe von Hemmversuchen unter Berücksichtigung des Zusammenhangs von Aggregation und Denaturierung unterscheiden: Die Aggregation läßt sich bei allen pH-Werten durch Formaldehyd, Dioxan, 2-Chloräthanol und Detergentien hemmen. Daraus und aus Messungen der Rotationsdispersion folgt, daß bei Erhaltung der nativen Konformation ($\lambda_c = \text{const.}$) nur Wasserstoffbrücken an der Koagulation beteiligt sind. Dagegen führt partielle Denaturierung der Proteine auch zu hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Aggregationspartnern.

Das Ergebnis bestätigt das aus der Röntgenstrukturanalyse abgeleitete Bauprinzip der Tertiärstruktur gelöster Proteine.

26

Untersuchungen im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{U}_2\text{O}_5$

Sibylle Kemmler, Tübingen

Li_2UO_3 , 0,5 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ und 0,15 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ zeigen einen temperaturabhängigen Paramagnetismus. Dieser wird durch das Ligandenfeld stark beeinflusst, was als ein Zeichen für die schlechtere Abschirmung der 5f-Elektronen im Vergleich zu den 4f-Elektronen zu werten ist. Ein ähnliches Verhalten wurde bei anderen ternären Uran(V)-oxyden (NaUO_3 , KUO_3 , RbUO_3 , $\text{MgO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$, $\text{CdO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$, 2 $\text{PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$, 2,5 $\text{PbO}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$, $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ und $\text{Sc}_2\text{O}_3\cdot\text{U}_2\text{O}_5$) gefunden. In keinem Fall wird das Curiesche oder Curie-Weißsche Gesetz befolgt. Im $1/\chi_{\text{Mol}}\cdot\text{T}$ -Diagramm liegen die Meßpunkte auf zum Ursprung hin gekrümmten Hyperbeln, deren Gleichung lautet:

$$\chi_{\text{Mol}} = (\text{N}\cdot\beta^2\cdot\mu_{\text{eff}}^2/3kT) + \text{N}\cdot\alpha = (\text{C}/\text{T}) + \text{A}$$

Die Zerlegung der Molsuszeptibilität in einem temperaturabhängigen und einen temperaturunabhängigen Anteil ergab, daß sich A bei den einzelnen Verbindungen nur wenig ändert ($\text{A} \approx 400\cdot 10^{-6}$), während sich die Curie-Konstanten C in Abhängigkeit von der Koordinationszahl des Urans um zwei Mittelwerte gruppieren (Koordinationszahl 6: $\text{C} = 0,05\text{--}0,07$, Koordinationszahl 8: $\text{C} = 0,13\text{--}0,16$). Die mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie für die Elektronenkonfiguration 5f¹ berechneten Curie-Konstanten zeigen ähnliche Werte. Auf Grund dieser Übereinstimmung kann für die Uran(V)-Verbindungen die Elektronenkonfiguration 5f¹ als gesichert gelten.

Triuran-octoxyd U_3O_8 verhält sich magnetisch ähnlich wie 0,15 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{U}_2\text{O}_5$ und dürfte daher als $\text{U}_2\text{O}_5\cdot\text{UO}_3$ zu formulieren sein.

27

Zum Mechanismus der Dakin-West-Reaktion

R. Knorr, München

Die als Dakin-West-Reaktion bekannte decarboxylierende Acylierung von α -Aminosäuren mit Acetanhydrid/Pyridin verläuft über cyclische Zwischenstufen. Die intermediäre Bildung und Acylierung von Azlactonen aus Glycinderivaten ist bekannt [1]; zur Reaktion sind die Anwesenheit von Base und Essigsäure erforderlich.

[1] G. H. Cleland u. C. Niemann, J. Amer. chem. Soc. 71, 841 (1949).