

den. Diese orthorhombischen Verbindungen mit der Bruttoformel $\text{CaPO}_4\text{R} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind aus elektrisch neutralen, zweidimensional unendlichen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})\text{PO}_4$ -Schichten aufgebaut, zwischen denen die Esterreste und die Quellungsflüssigkeit angeordnet sind.

Die Schichten des Methyl- und Äthylestersalzes sind gleich gebaut: Calcium-Ionen und Wassermoleküle bilden bei gegenseitiger quadratischer Koordination einen ebenen Verband, an den spiegelbildlich von beiden Seiten die PO_4 -Tetraeder mit einer Fläche parallel zur Schichtebene angesetzt sind. Die Calcium-Ionen erhalten dadurch achtfache Sauerstoff-Koordinations mit mittleren $\text{Ca}-\text{O}$ -Abständen von 2,70 bzw. 2,82 Å. Das von der Schicht abstehende Sauerstoffatom der PO_4 -Gruppe trägt den Esterrest. Das zweite Wassermolekül der Formeleinheit ist locker an die Schicht angelagert.

Beim Allyl- und n-Propylestersalz sind die PO_4 -Gruppen abwechselnd von beiden Seiten an eine gewellte $\text{Ca}-\text{H}_2\text{O}$ -Schicht gebunden. Die Calcium-Ionen haben eine sechsfache Sauerstoff-Koordinations mit einem mittleren $\text{Ca}-\text{O}$ -Abstand von 2,55 Å. Esterreste und locker gebundenes Wasser sind analog wie bei der Methylverbindung angeordnet.

Besonders regelmäßig verläuft die Quellung des Äthyl- und Allylestersalzes unter den homologen n-Alkylaminen und n-Alkanolen, die sich mit ihren polaren Gruppen an die $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})\text{PO}_4$ -Schichten anlagern. Aus dem mittleren Anstieg des Schichtabstandes von 1,26 bzw. 1,20 Å pro C-Atom in der Quellungsflüssigkeit lässt sich die Anordnung dieser Moleküle im Schichtzwischenraum ableiten. Die Alkylketten sind gestreckt und stehen mit ihrer Längsachse steil (90 bzw. 73°) zwischen den Schichten. Diese Anordnung ist mit dem stöchiometrischen Verhältnis Estersalz : Quellungsflüssigkeit = 1 : 0,5 im Einklang.

Bei der Methylverbindung ist der ungequollene Zustand durch die van-der-Waalsschen Kräfte zwischen den nahe beieinanderliegenden Schichten begünstigt. In der Struktur des n-Propylestersalzes liegen Kanäle vor, in die sich polare Verbindungen zeolithisch einlagern können.

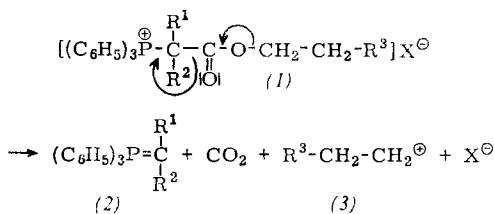
Protonenresonanzmessungen haben gezeigt, daß die Protonen der Esterreste und der Wassermoleküle eine ähnlich geringe Beweglichkeit wie in Eis besitzen.

21

Die thermische Zersetzung von Alkoxy carbonyl-methyl-triphenylphosphonium-halogeniden

H. Hartung, Erlangen

Alkoxy carbonyl methyl-triphenylphosphonium-halogenide (1) zersetzen sich beim Erhitzen

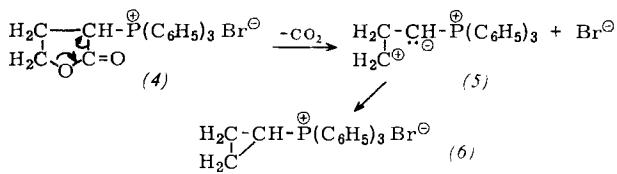


in ein Triphenylphosphinalkylen (2), Kohlendioxyd, ein Carbeniumion (3) und ein Halogenid-Anion. Für die Stabilisierung der Produkte gibt es je nach Art der Substituenten R^1 und R^2 drei Möglichkeiten:

a) Falls R^1 und $\text{R}^2 = \text{H}$ und $\text{X} = \text{Br}$ sind, wird ein Proton auf das Phosphinalkylen übertragen. Man erhält ein Phosphoniumsalz und ein Olefin.

b) Ist R^1 ein Acylrest ($\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$), so isoliert man das Triphenylphosphinalkylen (2) und das (3) entsprechende Alkylhalogenid.

c) Zersetzt man 2-Oxotetrahydrofuran-3-yl-triphenyl-phosphoniumbromid (4), so bildet sich (5) als Zwischenprodukt, das sich intramolekular zum Cyclopropyl-triphenyl-phosphoniumbromid (6) alkyliert.



22

Schutzeffekte in Styrol-Acrylnitril-Copolymeren bei der Einwirkung ionisierender Strahlung

H. Heusinger und E. J. Weber, München

Um zu klären, ob und in welchem Umfang sich die Komponenten eines Copolymeren bei der Bestrahlung beeinflussen, wurde die bei der Radiolyse von Styrol-Acrylnitril-Copolymeren auftretende Wasserstoffmenge in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Polymeren bestimmt. Man beobachtet einen besonders bei kleinen Styrolgehalten sehr wirksamen Schutzeffekt. Mögliche Ursachen sind:

Anlagerung von Wasserstoff an Styrol unter Bildung von Hexadienylradikalen, unterschiedliche Verteilung der absorbierten Energie auf die π - und σ -Elektronen, Energieübertragung.

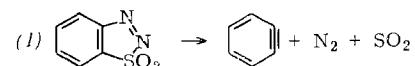
Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß vorwiegend eine Energieübertragung für den Schutzeffekt verantwortlich sein muß. Das Auftreten eines Maximums der Schutzwirkung bei kleinen Styrolgehalten (0,05 Mol-%) zeigt weiterhin, daß der Schutzeffekt nicht nur von der Konzentration und der Strahlenresistenz der Komponenten abhängt, sondern offenbar auch von der Monomeren-Gruppierung innerhalb der Polymerenkette.

23

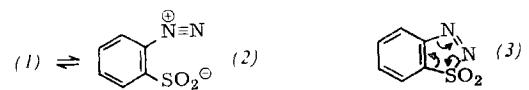
Über den Zerfall des 1,2,3-Benzothiadiazol-1,1-dioxyds

R. W. Hoffmann, W. Sieber und G. Guhn, Heidelberg

1,2,3-Benzothiadiazol-1,1-dioxyd (1) zersetzt sich in Lösung bei 0–20 °C glatt zu Dehydrobenzol, Schwefeldioxyd und Stickstoff [1]. Der Zerfall in Benzol wurde anhand der Stick-



stoff-Entwicklung kinetisch verfolgt und ergab die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger = 27,2 \pm 0,9 \text{ kcal/Mol}$, $\Delta S^\ddagger = +16,6 \pm 1,8 \text{ cal/(Grad}\cdot\text{Mol)}$. Beim Wechsel des Lösungsmittels (z. B. von Tetrahydrofuran zu Dimethylsulfoxid) änderte sich die Zerfallsgeschwindigkeit nur um den Faktor 4; die Zugabe von LiClO_4 hatte ebenfalls nur einen geringen Effekt, was auf eine nur geringe Polaritätsänderung beim Übergang vom Grund- zum Übergangszustand hinweist. Da (1) und (2)



durch ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht verknüpft sind, lässt sich nicht entscheiden, ob der Zerfall von (1) oder von (2) ausgeht. Ersteres ist jedoch wegen der geringen Polarität des Übergangszustandes wahrscheinlicher. Der Sub-

[1] G. Wittig u. R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2718 (1962).

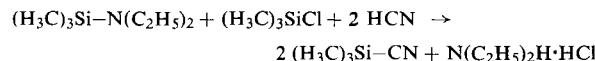
stituenteneffekt (10^4 k [sec $^{-1}$] beträgt in Benzol bei 20 °C für 5-CH₃: 2,75; 5-Cl: 3,82; 5-Br: 5,08; 5-OCH₃: 1,23) lässt sich mit einem Zerfall von (1) unter cyclischer Elektronenverschiebung (3) deuten.

24

Reaktion von Silylaminen mit Blausäure und Halogencyan

J. Hundeck, München

Die Reaktion von Blausäure mit Organosilylaminen [1] wird durch das entsprechende Organochlorsilan beschleunigt [2]. Man erhält Organocyanilsilane, 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 °C gebildeten Addukt umsetzt:

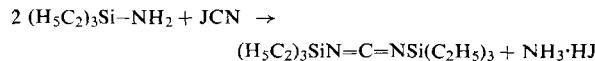


Organocyanilsilane entstehen mit Ausbeuten bis zu 60% auch bei der Einwirkung von Jodcyan auf Alkyl-dialkylaminosilane.



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

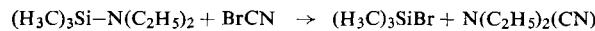
Triäthylsilylamin und Bis-(trimethylsilyl)-amin bilden mit Jodcyan bei 100 °C im Einschlußrohr Bis-(trialkylsilyl)-carbodiimide:



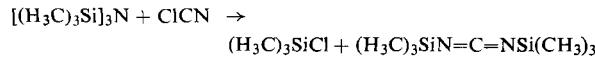
Ebenso reagieren Bromcyan und Chlorcyan mit Bis-(trimethylsilyl)-amin (X = Br, Cl):



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. Knoth, R. V. Lindsey jr. u. W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 80, 4151 (1958).

[2] J. Hundeck, 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 Li₂O-U₂O₅

Sibylle Kemmler, Tübingen

Li₂O₃, 0,5 Li₂O·U₂O₅ und 0,15 Li₂O·U₂O₅ 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 (Na₂UO₃, KUO₃, RbUO₃, MgO·U₂O₅, CdO·U₂O₅, 2 PbO·U₂O₅, 2,5 PbO·U₂O₅, La₂O₃·U₂O₅ und Sc₂O₃·U₂O₅) gefunden. In keinem Fall wird das Curiesche oder Curie-Weißsche Gesetz befolgt. Im $1/\chi_{\text{Mol}} \cdot T$ -Diagramm liegen die Meßpunkte auf zum Ursprung hin gekrümmten Hyperbeln, deren Gleichung lautet:

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

Die Zerlegung der Molsuszeptibilität in einem temperaturabhängigen und einen temperaturunabhängigen Anteil ergab, daß sich A bei den einzelnen Verbindungen nur wenig ändert ($A \approx 400 \cdot 10^{-6}$), während sich die Curie-Konstanten C in Abhängigkeit von der Koordinationszahl des Urans um zwei Mittelwerte gruppieren (Koordinationszahl 6: C = 0,05–0,07, Koordinationszahl 8: C = 0,13–0,16). 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 U₃O₈ verhält sich magnetisch ähnlich wie 0,15 Li₂O·U₂O₅ und dürfte daher als U₂O₅·UO₃ 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 intermediente 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).