

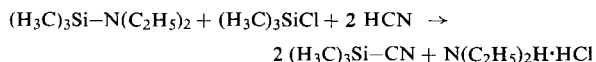
stituenteneffekt ($10^4 \text{ k [sec}^{-1}]$) beträgt in Benzol bei 20°C für 5-CH₃: 2,75; 5-Cl: 3,82; 5-Br: 5,08; 5-OCH₃: 1,23) läßt sich mit einem Zerfall von (1) unter cyclischer Elektronenverschiebung (3) deuten.

24

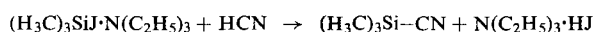
Reaktion von Silylaminen mit Blausäure und Halogencyan

J. Hundek, München

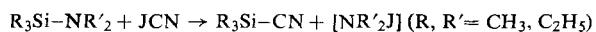
Die Reaktion von Blausäure mit Organosilylaminen [1] wird durch das entsprechende Organochlorsilan beschleunigt [2]. Man erhält Organocycansilane, z. B. nach:



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:

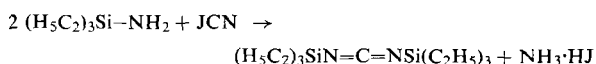


Organocycansilane entstehen mit Ausbeuten bis zu 60 % auch bei der Einwirkung von Jodcyan auf Alkyl-dialkylamino-silane.

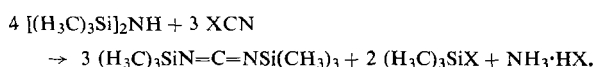


Der Reaktionsverlauf wird durch die Substituenten an Silicium und Stickstoff sowie durch die Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) stark beeinflusst.

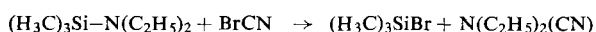
Triäthylsilylamin und Bis-(trimethylsilyl)-amin bilden mit Jodcyan bei 100°C im Einschlußrohr Bis-(trialkylsilyl)-carbodiimide:



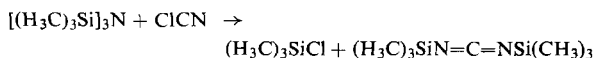
Ebenso reagieren Bromcyan und Chlorcyan mit Bis-(trimethylsilyl)-amin ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$):



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. Hundek, 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_2O , 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 $1/\chi_{\text{Mol}} \cdot T$ -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 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

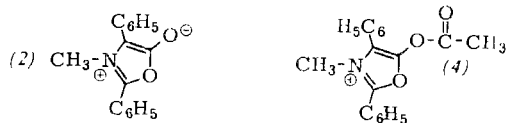
Zum Mechanismus der Dakin-West-Reaktion

R. Knorr, München

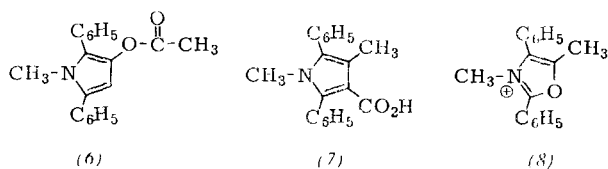
Die als Dakin-West-Reaktion bekannte decarboxylierende Acylierung von α -Aminosäuren mit Acetanhydrid/Pyridin verläuft über cyclische Zwischenstufen. Die intermediäre Bildung und Acylierung von Azlactonen aus Glycinderivaten ist bekannt [1]; zur Reaktion sind die Anwesenheit von Base und Essigsäure erforderlich.

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

Die aus N-Benzoyl-N-methyl- α -phenylglycin (1) gebildete azlacton-analoge Zwischenstufe ist Anhydro-2,4-diphenyl-5-hydroxy-3-methyl-oxazolium-hydroxyd (2), eine mesoionische Verbindung [2]. In Gegenwart von Essigsäure ($> 0,4$ Mol/l) erhält man aus (1) über (2) neben CO_2 mit 75-proz. Ausbeute N-Benzoyl-N-methyl- α -amino- α -phenylacetone (3). Die zweite



Zwischenstufe (4) kann in Form des Perchlorates isoliert werden; in Acetanhydrid läßt sie sich UV-spektroskopisch zu etwa 1% nachweisen. Sie reagiert durch nucleophilen Angriff in Stellung 2 des Oxazolrings weiter; als Nucleophile sind wirksam Acetat, das aus der Perkinischen Zimtsäuresynthese geläufige Carbanion (5) des Acetanhydrids oder Chlorid-Ionen. Unter $\text{O} \rightarrow \text{C}$ -Acetylwanderung in die Stellung 4 des Oxazolrings und anschließender 1,3-dipolarer CO_2 -Eliminierung bilden sich in Abwesenheit von Essigsäure ($< 0,2$ Mol/l) aus (5) die Pyrrole (6) und (7), aus Acetat das Enolacetat von (3) und das Oxazolium-Ion (8). Die an diesen Produkten erkennbare Verzweigung der von (4) ausgehenden Reaktion läßt sich auch kinetisch nachweisen: Essigsäure



hemmt die Umsetzung durch Reaktion mit (5). Eine echte Basenkatalyse liegt nicht vor; der Salzeffekt ist positiv.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf (2) ist eine neue Variante der Dakin-West-Reaktion: Durch Angriff von Chlorid-Ionen auf (4) entsteht in 70-proz. Ausbeute (8).

Es wird angenommen, daß alle Dakin-West-Reaktionen, bei denen cyclische Zwischenstufen auftreten, in dieser Weise verlaufen.

[2] R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer u. F. C. Schäfer, Angew. Chem. 76, 185 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 135 (1964).

28

Stabilität und Reaktivität von α -Halogenocarbanionen

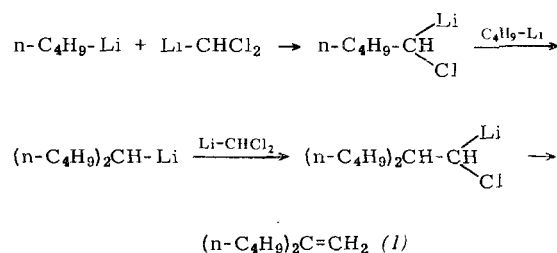
G. Köbrich, K. Flory, H. R. Merkle und H. Trapp, Heidelberg

Die seit 1963 zugänglichen, normalerweise instabilen Verbindungen des Typs $> \text{C}(\text{Hal})\text{Li}$ werden außer durch tiefe Temperatur vor allem durch das Lösungsmittel Tetrahydrofuran (THF) stabilisiert (im Vergleich mit Diäthyläther). Eine Ausnahme machen Substanzen, bei denen eine β -Eliminierung möglich ist: Trichlorvinyl-lithium zerfällt in THF rascher als in Diäthyläther.

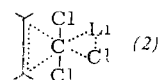
α -Halogenorganyl-lithium besitzen außer dem bei lithiumorganischen Verbindungen zu erwartenden nucleophilen Charakter auch elektrophile Eigenschaften: Dichlormethyl-lithium setzt sich bei -74°C mit einer äquimolekularen Menge n-Butyl-lithium glatt zu 1-Chlor-1-pentyl-lithium um, welches hauptsächlich 1,1-Di-n-butyläthylen (1) liefert.

Dichlormethyl-lithium reagiert bei -74°C nicht mit Cyclohexen und bildet auch beim Erwärmen über die Zersetzungstemperatur (-60°C) nur in Spuren Chlornorcaran. Trichlormethyl-lithium ist bei -100°C in THF stabil und unter diesen Bedingungen gegenüber Cyclohexen inert. Bei kurzfristigem Erwärmen auf -72°C wird teilweise Zersetzung beobachtet

(Mittel unter Standardbedingungen: 36%). Da die Zersetzung durch Cyclohexenzusatz erhöht wird (Mittel: 54%) und die Dichlornorcaran-Ausbeute (Mittel: 16%) innerhalb der Fehlergrenzen dem Zerfallzuwachs entspricht, wird gefolgert, daß



die Cyclopropanbildung durch Trichlormethyl-lithium bewirkt wird und eine Konkurrenzreaktion zum thermischen Zerfall darstellt. Der Substituenteneinfluß bei der Cycloaddition an andere Olefine (Tetramethyl-äthylen, α -Methylstyrol,



Vinyl-äthyläther) legt nahe, daß es sich um eine elektrophile Reaktion an der Doppelbindung handelt, ohne daß nennenswerte Partialladungen an einem der Olefinkohlenstoffe auftreten. Der Übergangszustand wird daher am besten durch Formel (2) wiedergegeben, die dem Übergangszustand der Simmons-Smith-Reaktion entspricht.

Es ist damit an Beispielen gezeigt worden, daß α -Halogenlithiumorganylen zu elektrophilen Reaktionen mit Olefinen und Lithiumorganylen fähig sind, die man bislang als typische Carben-Reaktionen ansah.

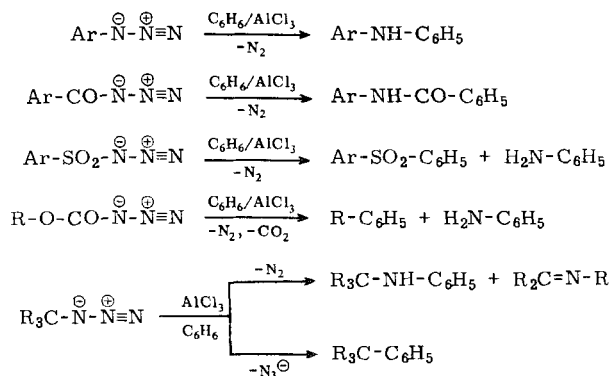
29

Reaktionen von organischen Aziden unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Reaktion

R. Kreher und G. Jäger, Darmstadt

Organische Azide spalten unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid N_2 oder N_3^- ab. Die dabei zu erwartenden ionischen Zwischenstufen stabilisieren sich durch Reaktion mit Benzol oder durch Umlagerung.

Während Aryl-, Acyl-, Sulfonyl- und Alkoxy-carbonyl-azide vorwiegend unter N_2 -Entwicklung reagieren, spalten Alkyl-azide in größerem Ausmaß auch N_3^- ab.



Das Verhalten der Azide hängt aber auch vom Lösungsmittel ab. So gehen die Alkoxy-carbonylazide in Cyclohexan unter N_2 - und CO_2 -Abspaltung vermutlich über die Zwischenstufe der Alkylazide in Azomethine über.