

mische, deren Zusammensetzung durch die erwähnten Hemmstoffe beeinflußt werden kann. Diazooxonorleucin bewirkt bei Wildstämmen von *S. cerevisiae* und *Escherichia coli* die Akkumulation von p-Hydroxybenzoësäure und Phenylbrenztraubensäure. Eine normalerweise Anthranilsäure akkumulierende try⁻-Mutante von *E. coli* bildet nach Zusatz von Diazooxonorleucin ebenfalls p-Hydroxybenzoësäure und Phenylbrenztraubensäure, deren enzymatische Bildung aus Chorismsäure postuliert wird.

34

Zum Verhalten des Neptuniums und verschiedener Uran-Spaltprodukte bei heterogenen Reaktionen zwischen neutronenbestrahlten Uranverbindungen und Komplexbildnern

F. Lux und F. Ammentorp-Schmidt, München

Urandoxyd wurde mit Neutronen bestrahlt. Um anschließend Gitterumwandlungen hervorzurufen, wurde bei 200 bis 450 °C Luft oder N₂O abwechselnd mit Alkoholdampf in einem Stickstoffstrom übergeleitet. Der Luft- oder N₂O-Strom war mit einem Komplexbildner (Acetylaceton, Phthalodinitril) vermischt. In anderen Versuchen wurde als Komplexbildner eine Phthalodinitril-Schmelze mit oder ohne Phthalocyanin verwendet.

Mit Acetylaceton als Komplexbildner werden Np und Ru als flüchtige Komplexe abgetrennt. Mit Phthalocyanin verflüchtigt sich Np nicht, doch werden hier Ce, Nd, Zr und Ru partiell separiert. Die sowohl mit Acetylaceton als auch mit Phthalocyanin beobachtete teilweise Abtrennung von Mo und Tc kann auch durch die Bildung der entsprechenden Oxyde erklärt werden. Die Ausbeuten der abgetrennten Spaltprodukte lagen im allgemeinen unter 1%.

An Stelle des komplexchemisch ungünstigen Uran-Sauerstoff-Systems wurde für weitere Versuche das System Uran/Uranhydrid gewählt. Aus neutronenbestrahltem Uran wurde Uranhydrid hergestellt, dieses mit Phthalocyanin in einer Terphenyl-Schmelze auf 300–400 °C erhitzt und anschließend erst das Terphenyl, dann bei 450–500 °C im Hochvakuum das Phthalocyanin absublimiert. Im Phthalocyanin-Sublimat fanden sich 3–7% des Np und nur 10^{–1}–10^{–2}% der Spaltprodukte Ce, Nd, Zr und Ru. Da die spezifische Np-Aktivität im Phthalocyanin bei der Resublimation konstant bleibt, muß sich ein im Hochvakuum bei 450–500 °C sublimierender Np-Phthalocyanin-Komplex gebildet haben, wofür auch Zonenschmelzversuche sprechen. Ein flüchtiger Np-Komplex ist unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden. Würde sich das Np in Form eines mit Spaltjod gebildeten Jodids verflüchtigen, so müßte das Phthalocyanin-Sublimat ¹³³J oder ¹³¹J enthalten, was aber nicht der Fall ist.

Aus UCl₄ und Li₂Pc (Pc = Phthalocyanin-Rest) wurde UPc₂ dargestellt, das in Analogie zum SnPc₂ [1] vermutlich bipyramidal gebaut ist. UPc₂ sublimiert nicht.

[1] F. H. Moser u. A. L. Thomas: Phthalocyanin Compounds. Reinhold Publishing Corp., New York 1963, S. 127.

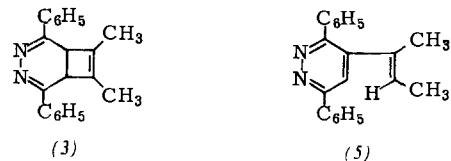
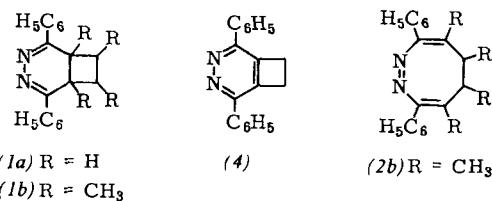
35

Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit dem 3.4-Diazabicyclo[4.2.0]octa-2.4-dien- und 3.4-Diaza-bicyclo[4.2.0]octa-2.4.7-trien-Ringgerüst

G. Maier, Karlsruhe

Im Zusammenhang mit der Untersuchung des valenztautomeren Systems Diazanorcaradien \rightleftharpoons Diazacycloheptatrien [1] interessieren uns die strukturellen Beziehungen zwischen Verbindungen des Typs (1) und (3) und ihren monocyclischen Valenztautomeren [z. B. (2b)].

[1] G. Maier, Angew. Chem. 75, 920 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 621 (1963); Chem. Ber., im Druck.



Verbindung (1a), dargestellt aus 5-Oxo-2-phenyl-3.4-diaza-bicyclo[4.2.0]oct-2-en mit Lithiumphenyl, kann nicht isoliert werden. Sie geht unter Abspaltung von Wasserstoff in das 3.6-Diphenyl-4.5-cyclobutenopyridazin (4) über.

Umsetzung von 1.2-Dimethyl-cis-3.4-dibenzoylcyclobuten mit Hydrazin liefert ebenfalls nicht den gewünschten Bicyclus (3), sondern dessen Umlagerungsprodukt (5) [2].

Wird die Dehydrierung durch Substitution unmöglich gemacht, dann können Derivate von (1), z. B. die Verbindung (1b), gefäßt werden [3]. Für die Existenz von (2b) haben wir bisher keinen Hinweis. Wir nehmen an, daß (1b) zwar in einem Valenztautomeren Gleichgewicht mit (2b) steht, die Konzentration des monocyclischen Tautomeren für einen direkten Nachweis aber zu gering ist.

[2] Anm. bei der Korrektur (21. Juni 1965): Inzwischen gelang es, Verbindung (3) zu fassen, die bei Raumtemperatur ebenfalls ausschließlich in der bicyclischen Form vorzuliegen scheint.

[3] Unter Mitarbeit von F. Seidler.

36

Über die neuen Europium-Isotope ¹⁴²Eu und ¹⁴³Eu

H. Münzel, Karlsruhe

Die bei der Bestrahlung von ¹⁴⁴Sm mit energiereichen Deuteronen gebildeten Eu-Isotope wurden untersucht. Die Analyse der Abfallkurve der chemisch abgetrennten Europium-Fraktion ergab 5 Komponenten mit den Halbwertszeiten 1,1 min, 2,5 min, 8,8 min (¹⁴³Sm), 72 min (¹⁴²Sm) und > 10 Stunden. Die beiden kurzlebigen Komponenten konnten als die bisher unbekannten Nuklide ¹⁴²Eu und ¹⁴³Eu identifiziert werden. Die für diese Nuklide ermittelten Zerfallsdaten sind:

	T _{1/2} [min]	E _γ [MeV]	β ⁺ [MeV]
¹⁴² Eu	1,1	0,77; 1,03	> 3
¹⁴³ Eu	2,5	1,11; 1,55	> 3

Zur Abtrennung des Europiums von den ebenfalls bei der Bestrahlung gebildeten Radioisotopen anderer Seltener Erden wurde das bestrahlte Material in 1 N HCl gelöst und mit Na-Amalgam extrahiert. Die Trennung ist nach ca. 50 Sekunden beendet.

37

Strukturelle Beziehungen zwischen dem basischen Quecksilberchlorid HgCl₂·4HgO und den Modifikationen des Quecksilberoxyds HgO

G. Nagorsen und A. Weiß, Heidelberg

Die orthorhombische und die hexagonale Modifikation des Quecksilberoxyds sind aus unendlichen –Hg–O–Hg–Ketten aufgebaut. Im ersten Fall liegen parallele Zick-Zack-Ketten vor, im zweiten sind die Ketten spiralförmig aufgewickelt. Die Bindungslänge Hg–O beträgt jeweils 2,03 Å bei fast gestreck-

ter Bindung am Quecksilber und etwa einem Tetraederbindungswinkel am Sauerstoff.

Die früher [1] von uns vertretene Auffassung, daß $\text{HgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ein Schichtgitter bilde, läßt sich nach neueren Untersuchungen nicht mehr halten. Zur Deutung der Gitterkonstanten des isotypen Bromids sowie der am Chlorid bei niedriger Kristallisationstemperatur beobachteten Gitterfehler müssen für die Sauerstoffatome andere Positionen angenommen werden. Unter Beibehaltung des Quecksilber- und Chlorid-Gitters durchzieht dann ein neues Muster von $-\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-$ Ketten in c-Richtung den Kristall. Die Bindungslänge $\text{Hg}-\text{O}$ liegt bei 2,03 Å, der Bindungswinkel am Sauerstoff um 114°. Aus den Atomabständen muß geschlossen werden, daß das HgCl_2 in Ionenform im Gitter eingebaut ist. Der Gitterfehler besteht wahrscheinlich in falschen Kettengliedern vom Typ der orthorhombischen HgO -Modifikation; die in gleicher Höhe in allen Ketten kombiniert auftretenden Fehler wirken im Beugungsbild wie Stapelfehler eines Schichtgitters mit dem Verschiebungsvektor $a/2$. Aus der Linienverbreiterung des Reflexes (310) eines Kristalls konnte abgeleitet werden, daß die geordneten Bereiche in c-Richtung hier im Mittel etwa 8 Elementarlängen dick sind.

[1] Armin Weiß, G. Nagorsen u. Alarich Weiß, Z. Naturforsch. 9b, 81 (1954).

38

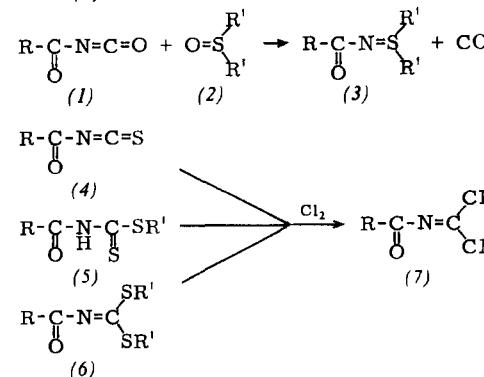
Synthesen und Reaktionen von N-Acylisonitril-Derivaten

R. Neidlein und W. Haussmann, Marburg

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aroylisocyanate führt zu α -Chlorarylalkylen-carbamidsäurechloriden. Dagegen bilden aliphatische Acylisocyanate, beispielsweise Monochlor-, Dichlor-, oder Trichlor-acetylisocyanat, unter gleichen Bedingungen Gemische von α,α -Dichloralkyl-isocyanaten und α -Chloralkylen-carbamidsäurechloriden. Die Struktur dieser Verbindungen wurde IR-spektroskopisch gesichert.

Acylisocyanate (1) reagierten mit Dialkylsulfoxiden (2) zu N-Acylsulfiminen (3), deren Strukturen durch Synthese auf anderen Wegen gesichert wurden [1].

N-Acylisonitril-dichloride (7), von denen bisher nur das Benzoylisonitril-dichlorid [2] bekannt war, ließen sich durch Chlorierung [3] von N-Acylisothiocyanaten (4) oder N-Acyl-dithiocarbamidsäure-estern (5) gewinnen; in einzelnen Fällen war UV-Belichtung oder Erwärmung notwendig. Die Spaltung von N-Acyl-iminodithiokohlsäure-estern (6) [4] mit Chlor führte in guter Ausbeute ebenfalls zu N-Acylisonitril-dichloriden (7).



N-Acylisonitril-dichloride reagieren mit primären und sekundären Aminen, Mercaptanen, Dithiolen, Äthanolaminen

[1] D. S. Tarbell u. C. Weaver, J. Amer. chem. Soc. 63, 2939 (1941).

[2] I. B. Douglass u. T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 60, 1486 (1938).

[3] E. Sell u. G. Zierold, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1228 (1874).

[4] N. Kreutzkamp, Naturwissenschaften 55, 474 (1963).

zu N-Acylguanidinen, N-Acyl-iminokohlsäurethioestercchloriden, N-Acyl-iminodithiokohlsäureestern bzw. β -Hydroxyäthyl-formamidiniumchloriden. Mit Phosphorpentachlorid und Acylisonitril-dichloriden entstehen α,α -Dichlor-alkylisonitrildichloride.

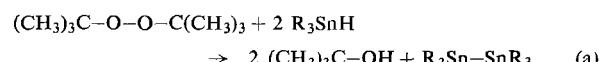
39

Zum induzierten Zerfall von Acyl- und Alkyl-peroxyden

W. P. Neumann, K. Riibsamen und R. Sommer, Gießen

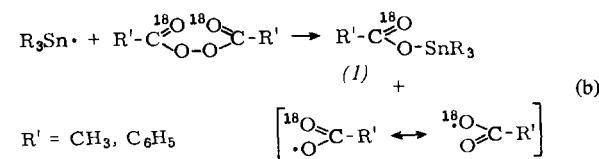
Der radikalische Zerfall von Diacetyl- und Dibenzoyl-peroxyd wird durch Organozinnhydride, z.B. Triäthyl- oder Tributyl-zinn-hydrid, außerordentlich stark induziert [1]. (Angreifendes Agens sind dabei Stannylradikale). Dasselbe gilt für den Zerfall von Dilauroylperoxyd und Perbenzoësäure-tert.butylester, nicht aber für Di-tert.butyl- und Cumyl-tert.butyl-peroxyd. Für die Induzierung ist also die Anwesenheit mindestens einer Carbonylgruppe neben der Peroxybrücke nötig; die unterschiedliche Dissoziationsenergie der O-O-Bindung spielt keine wesentliche Rolle.

Alle beim Zerfall auftretenden Radikale werden durch überschüssiges Organozinnhydrid (meist 3–4 Mol pro Mol Peroxyd) abgefangen. So entsteht aus Di-tert.-butyl-peroxyd quantitativ tert.-Butanol:

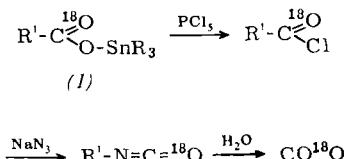


Der weitere Zerfall der tert. Butoxy-Radikale in Aceton und Methylenradikale, den andere Radikalfänger nicht ganz verhindern, tritt hier nicht auf. Analog entsteht aus Cumyloxy-Radikalen kein Acetophenon. Lediglich Lauroyloxy-Radikale zerfallen zum Teil in CO_2 und Undecan.

Durch ^{18}O -Markierung der Carbonylgruppen wurde bewiesen, daß Stannylradikale den Zerfall von Dibenzoyl- und Diacetyl-peroxyd nach einem Synchronmechanismus induzieren und dabei an einen der Peroxy-Sauerstoffe gebunden werden (b).



Durch den Abbau des Stannylesters (I) zum Säurechlorid, Umwandlung in das Isocyanat und Hydrolyse zu CO_2 ließ sich zeigen, daß die Markierung zu 75% im Carbonyl-Sauerstoffatom bleibt, also nur die eine Hälfte des Peroxydmoleküls als freies Acyloxy-Radikal auftritt.



Ein Verlauf gemäß (b) wird auch anhand der C^{18}O -Bande bei 1622 cm^{-1} bewiesen ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{CH}_3$; in CCl_4).

40

Zur Struktur des Buchenlignins

H. Nimz, Heidelberg

Perkoliert man vorextrahiertes Buchenholzmehl mehrere Wochen mit Wasser bei 100 °C, so gehen 40% des Holzes und des Lignins in Lösung (milde Hydrolyse unter weitgehendem

[1] W. P. Neumann, R. Sommer u. H. Lind, Angew. Chem. 76, 597 (1964).