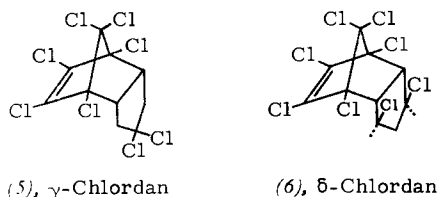
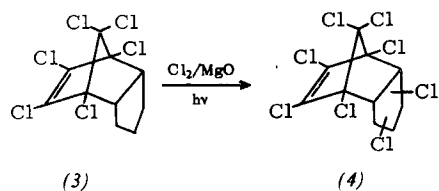


eine sehr niedrige Toxizität für Warmblütler hat ($LD_{50} > 9000 \text{ mg/kg}$ Maus). Auch für eine chronische Toxizität gibt es keine Hinweise [2].

In der Reihe der Octachlor-endo-methylen-tetrahydroindane (5), (6) (Chlordane) ist die Zahl der möglichen Isomeren noch größer. Bei der Chlorierung des Hexachlor-endo-methylen-tetrahydroindans (3) im UV-Licht erhält man ein kri-



stallines Produkt (4), aus dem durch Chromatographie an Silicagel (n-Hexan) neben β -DHC und β -Chlordane die neuen Isomeren γ -, δ - und ϵ -Chlordane sowie ein Nonachlordane isoliert wurden. Die symmetrischen γ - und δ -Chlordane haben die besten insektiziden Eigenschaften. Die Strukturen aller bekannten Chlordane-Isomere wurden durch unabhängige Synthesen und ^1H -NMR-Spektren gesichert.

[2] P. L. Chamber, C. G. Hunter, J. Robinson u. D. E. Stevenson, Med. Pharmacol. exp. 12, 289 (1965).

13

Automatische Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Lichtstreuung

H.-J. Cantow, Freiburg

Durch geeignete Kombination von Analogrechengliedern wurde erreicht, daß die reziproke Streuintensität eines gelösten Stoffes, multipliziert mit der optischen Stoffkonstanten und der Konzentration c , gegen die Winkelfunktion $\sin^2 \Theta/2 + \text{const} \cdot c$ synchron mit dem Meßvorgang registriert wird. Der Reziprokwert der Streuintensität wird dabei mit einem Servosystem mit Folgepotentiometer gebildet. Die wegen der Apparategeometrie erforderliche $\sin\Theta$ -Korrektur der Streuintensität wird ebenso wie die Transformierung der Winkelstellung auf $\sin^2 \Theta/2$ über Funktionspotentiometer erreicht, deren Drehung mit der des Beobachtungssystems gekoppelt ist. Aus dem Zimm-Diagramm lassen sich in bekannter Weise das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes, die Molekulardimensionen der gelösten Makromoleküle und die thermodynamischen Lösungsparameter entnehmen. Die automatische Registrierung ist durch die Ausmittlung der Streuintensitäten genauer als die punktweise Rechnung, außerdem mit 12 sec pro Winkelabhängigkeit bei einer Konzentration wesentlich schneller.

Weiterhin wird ein System vorgeschlagen, das – in Θ -Lösungsmitteln mit einer Meßkonzentration – die momentane Aufzeichnung des Molekulargewichtes ohne Kenntnis der Molekulardimensionen und unter Ausschaltung energetischer Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel erlaubt.

Das Verfahren basiert darauf, daß zu der bei einem Winkel gemessenen Streuintensität der Streubetrag elektronisch addiert wird, der an der von Molekülform und -größe unabhängigen Streuung beim Beobachtungswinkel Null fehlt. Unter verschiedenen Ausführungsformen erscheint für mono- und polydisperse statische Knäuel die am günstigsten, bei der alternierend die Streuintensität beim Winkel 45° und die halbe Intensität bei 70° photoelektrisch erfaßt werden. Das

dann nach Aussiebung der Gleichstromkomponente resultierende Wechsellspannungssignal 2 $R_{45}-R_{70}$ liefert die Streuung beim Winkel Null, R_0 . Dabei ist die Messung bei konstanten Winkeln unabhängig von den Moleküldimensionen bei einem Fehler von durchschnittlich $\pm 2\%$ möglich.

Als Lichtquelle ist ein Gaslaser mit 6328 \AA günstig. Mit einem zweiten Lichtstrahl läßt sich auch Δn messen. Eine einfache Schaltung erlaubt dann die direkte Registrierung von R_0/K_c , welches in Θ -Systemen gleich \bar{M}_w ist.

Damit erscheinen sowohl die Verfolgung schnell verlaufender Vorgänge als auch die kontinuierliche Registrierung von Fraktionierungen, z. B. mit der Baker-Williams-Kolonne, möglich. Routinemäßige Molekulargewichtsbestimmungen, u. a. in der Betriebskontrolle, lassen sich ebenfalls sehr rasch ausführen.

14

Untersuchungen zur Ferrocenbildung

H. Cordes, Ludwigshafen

Die vier Vorgänge bei der Bildung von Dicyclopentadienyl-eisen (Ferrocen) aus Eisen(II)-chlorid und Cyclopentadien in Gegenwart von Alkalialkoholat, die Herstellung des FeCl_2 , die Umsetzung mit Alkoholat, die Reaktion mit monomerem Cyclopentadien und die Isolierung des Ferrocens, wurden untersucht.

Wasserfreies FeCl_2 bildet sich schnell und quantitativ durch Reduktion von sublimiertem FeCl_3 in einem organischen Lösungsmittel, in dem beide Chloride ausreichend löslich sind (z. B. in Alkoholen), mit Metallen wie Fe, Zn oder Al in Gegenwart von Säure. Die unerläßliche Säure entsteht oft schon durch partielle Hydrolyse des sehr hygroskopischen FeCl_3 ; dabei werden kleine Mengen Wasser über die unlöslichen Oxyhydrate mit beseitigt. Bei der Umsetzung mit Alkoholat wird zunächst die freie Säure abgestumpft und dann weißes bis hellgraues Fe(II) -methylat gefällt; darüber hinaus müssen zur Erzielung einer guten Ferrocenausbeute mindestens 100% überschüssiges Alkoholat zugesetzt werden. Bei 40 bis 50°C werden bereits wenige Minuten nach Zugabe des monomeren Cyclopentadiens Ferrocenausbeuten von mehr als 80% beobachtet. Derivate des Cyclopentadiens, z. B. Methylcyclopentadien, reagieren langsamer. Bei Verwendung eines wasserlöslichen Lösungsmittels erhält man durch Hydrolyse der Reaktionsmischung, da sämtliche Bestandteile mit Ausnahme des Ferrocens in schwach saurem Wasser löslich sind, ein Rohferrocen mit einer Reinheit von über 95%, besonders dann, wenn mit einem Fe(II) -methylat-Überschuß gearbeitet wird. Durch Umkristallisation, Sublimation oder Wasserdampfdestillation gewinnt man ein analysenreines Produkt.

Die wichtigste Konkurrenzreaktion zur Ferrocenbildung ist die Hydrolyse der Fe-Salze zu Oxyhydraten des Eisens. Wahrscheinlich wegen der extremen Schwerlöslichkeit auch der frisch gefällten Oxyhydrate kann keine Reaktion mehr mit dem Cyclopentadien stattfinden. Daher beeinträchtigen mehr als geringe Mengen Wasser die Ferrocenausbeute sehr und selbst wasserfreie Alkalihydroxyde sind als Basen statt der Alkoholate für die Ferrocenbildung ungeeignet.

15

Zur Deutung der Spektren von Monoamino-p-benzochinonen

S. Dähne, D. Leupold, H. Paul und J. Ranft, Berlin und Leipzig

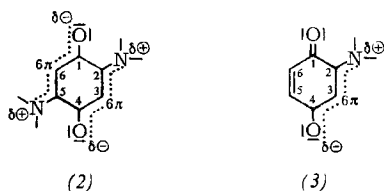
Das spektroskopische Verhalten vieler zweifach substituierter Chinonfarbstoffe kann, ebenso wie das der Indigoide, durch die Annahme einer Kopplung von je zwei Polymethinstruk-

$$\dots(n+3)\pi\dots \quad (1)$$

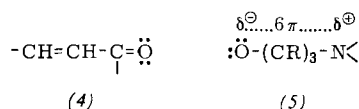
$$\text{X}-(\text{CR})_n-\text{X}'$$

X, X' = Elemente der 4., 5. oder 6. Hauptgruppe;
 R = beliebige Substituenten; $n = 1, 3, 5, \dots$

turelementen der Formel (1) innerhalb eines Moleküls gedeutet werden [1]. Beispielsweise sind die 2,5-Diamino-p-benzochinone (2) als Kopplungsprodukte zweier Trimethinmerocyanine (1), $X=NR_2$, $X'=O$, $n=3$, aufzufassen.



In Analogie dazu werden die Eigenschaften der monosubstituierten Chinonfarbstoffe, zum Beispiel der 2-Amino-p-benzochinone (3) auf eine Polyen-Polymethin-Kopplung zurückgeführt. Die nach einer vervollständigten LCAO-MO-Methode berechneten Termschemata des ungekoppelten Polyens (4) und des ungekoppelten Polymethins (5) lassen sich durch schrittweise Annäherung der Molekülbruchstücke, das heißt durch stufenweise Erhöhung des Resonanzintegrals an den koppelnden Bindungen C(1)–C(2) und C(4)–C(5), in das Termschema des Monoaminochinons (3) überführen.



Diese Vorstellungen werden durch die Ergebnisse von IR- und NMR-Messungen bestätigt. Die C=O-Valenzschwingung der Polyenseite liegt bei höheren Frequenzen als die der Polymethinseite. Die chemischen Verschiebungen der Protonen von (3) stimmen nach Korrektur für den Ringstrom mit denen des ungekoppelten Polyens und des ungekoppelten Trimethinmerocyanins weitgehend überein.

Auf Grund der Unsymmetrie der Polyen-Polymethin-Kopplung ist der langwelligste $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der monosubstituierten Benzochinone erlaubt. Diese absorbieren daher im sichtbaren Spektralbereich wesentlich intensiver als die zentrosymmetrischen Verbindungen vom Typ (2), bei denen das Symmetrieverbot des langwelligsten Übergangs nur geringfügig durch eine Herzberg-Teller-Mischung aufgehoben wird [2].

[1] S. Dähne, D. Leupold, H. Paul u. J. Ranft, Mber. dtsh. Akad. Wiss. 7, 25 (1965); D. Leupold u. S. Dähne, Theoret. chim. Acta 3, 1 (1965).

[2] S. Dähne u. D. Leupold, Z. Naturforsch. 20b, 76 (1965); D. Leupold u. S. Dähne, J. molecular Spectroscopy, im Druck.

16

Spezifität und Wirkungsweise des Pepsins bei der Kondensation von Oligopeptiden

H. Determann, Frankfurt/Main

Bei der Plastein-Reaktion unter Pepsin-Katalyse spielen die endständigen Aminosäuren der Peptide eine entscheidende Rolle. Die Spezifität des Pepsins ist bei der Kondensationsreaktion stärker ausgeprägt als bei der Hydrolyse. So lassen sich Pentapeptide mit L-Leucin, L-Phenylalanin und L-Tyrosin am Carboxylende kondensieren, während L-Valin, L-Isoleucin oder D-Phenylalanin zum Verlust der Aktivität führen. Das Amino-Ende scheint für die Reaktivität weniger entscheidend zu sein. Hier läßt sich das L-Tyrosin durch L-Alanin ersetzen; D-Phenylalanin erlaubt aber auch am Aminoende die Reaktion nicht. Eine D-Aminosäure im Peptidinneren bleibt ohne Einfluß auf die Kondensierbarkeit. (Versuche mit J. Heuer und D. Jaworek).

Es ist noch weitgehend unbekannt, wie die Peptidhydrolyse unter Pepsin-Katalyse vor sich geht. Auf Grund der Spezifi-

tät des Pepsins in unseren Kondensationsversuchen glauben wir auf eine Aktivierung der Carboxylgruppe schließen zu können. Unsere Versuche, ein reaktives Zwischenprodukt durch Zugabe verschiedener Acceptoren abzufangen, waren nicht erfolgreich. Wir fanden weder eine Hemmung der Plastein-Reaktion, noch einen Einbau der Zusätze ins Polypeptid, wenn Alanin, Phenyllessigsäure, Alaninamid oder Acetyl-Tyrosin in wechselnden Mengen im Reaktionsansatz vorhanden waren.

17

Chelatbildung der Elemente Neptunium, Plutonium und Americium mit Derivaten des 8-Hydroxychinolins

S. H. Eberle und C. Keller, Karlsruhe

Die drei- und vierwertigen Ionen der Transurane bilden mit 8-Hydroxychinolin (Oxin) und seinen 5,7-Dihalogenderivaten Verbindungen der Formen ML_3 und ML_4 ($HL = C_9H_7ON$ und Derivate). Mit 2-Methyloxin konnten aus wäßriger Lösung nur basische Substanzen erhalten werden, die neutrale Neptuniumverbindung entsteht bei der Unterwasserschmelze. $Pu(OX)_3$ ist – ähnlich dem $Ce(OX)_3$ – sehr oxydationsempfindlich und nur bei vollständigem Sauerstoffausschluß erhältlich. Fünfwertiges Neptunium bildet das in Wasser und organischen Lösungsmitteln schwerlösliche neutrale Chelat $NpO_2(OX) \cdot (H_2O)_2$ und ein wasserlösliches Anion $[NpO_2(OX)_2 \cdot aq]^-$. Mit Plutonium(V) entstanden nur Chelate der Formel $PuO_2(L)(HL)_2 \cdot aq$. 2-Methyloxin (HMOX) ergab bei beiden Ionen eine Substanz der Zusammensetzung $MO_2(MOX)(HMOX) \cdot aq$. Die sechswertigen Actiniden werden durch alle verwendeten Reagentien reduziert, eine Chelatbildung konnte nicht beobachtet werden.

Die Extrahierbarkeit und die Stabilitätskonstanten der Komplexe zeigen eine ausgeprägte Ähnlichkeit zum Verhalten der Komplexe der Seltenen Erden, des Thoriums und des Uran-(IV); die Beständigkeit der Actiniden-Chelate ist aber stets größer als die der Vergleichselemente. Bei den Reaktionen der fünfwertigen Ionen mit den Sulfonsäuren des 8-Hydroxychinolins entstehen stufenweise die 1:1- und 1:2-Komplexe, deren Stabilitätskonstanten für Neptunium und Plutonium gleich sind. Die Messungen zeigen, daß die Tendenz zur Chelatbildung mit Oxinderivaten in der Reihenfolge $M(IV) > M(III) > M(V)$ abnimmt.

18

Transport und Phasengrenzreaktionen von Defektelektronen in Silberbromid

E. Eisenmann und W. Jaenicke, Erlangen

Zwischen der durch Diffusion bestimmten Beweglichkeit von Defektelektronen in AgBr und ihrer Hall-Beweglichkeit besteht bei Zimmertemperatur eine Diskrepanz von 4 Zehnerpotenzen. Um festzustellen, ob Reaktionen an der Phasengrenze, Einfangreaktionen im Kristallinneren oder raumla- dungsbedingter Transport die Ursachen sind, wurde eine galvanische Kette polarisiert, bei der ein AgBr-Einkristall als Diaphragma auf einer Seite an ein Oxydationsmittel grenzte. Aus der Wanderungsgeschwindigkeit der dabei auftretenden Grenze wurde die Beweglichkeit bestimmt. Gleichzeitig erlaubte die stationäre Stromspannungsabhängigkeit in beiden Polarisationsrichtungen die Untersuchung geschwindigkeitsbestimmender Phasengrenzreaktionen. Die mit Hilfe der wandernden Grenze und aus der Diffusion bestimmten Beweglichkeiten sind gleich. Die Beweglichkeit hat zwischen 0 und 150 °C eine Aktivierungsenergie von 0,71 eV, läuft bei 175 °C durch ein Maximum und zeigt bei höheren Temperaturen (Messung bis 250 °C) einen negativen Temperaturkoeffizienten. Dieser Kurvenzweig stimmt mit der Hall-Beweglichkeit überein, wenn man die bis 140 °C gemessenen Werte der Hall-Beweglichkeit extrapoliert. Zur Deutung werden Einfangprozesse herangezogen.