

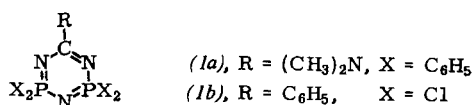
Zugabe von Methanol zur wäßrigen Reaktionslösung vermindert die Geschwindigkeit der Phenolnitrosierung infolge Verbrauchs der salpetrigen Säure zu Methylnitrit. Dieser Befund wurde zur Berechnung des Methylnitrit-Gleichgewichts ausgewertet. Die freie Aktivierungsenthalpie, die Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie der C-Nitrosierung des Phenols durch salpetrige Säure in wäßriger Lösung wurden bestimmt. Die Diskussion der Aktivierungsgrößen führt zu folgender Formulierung des Aktivierungsvorganges: Phenol, das schon im Grundzustand eine höhere Elektronendichte am C-Atom in der o- und p-Stellung hat, wirkt polarisierend auf die salpetrige Säure, wobei sich das positiv geladene Nitrosylium an das negativ geladene C-Atom des Benzolkerns anlagert. Die Umlagerung des aktivierten Komplexes in das Nitrosophenol erfolgt durch Protonenübergang vom C-Atom mit der Nitrosogruppe zum Hydroxydion. Die Nitrosierung des Phenols durch salpetrige Säure in 70-proz. Schwefelsäure, bei der noch keine Oxydation und Sulfonierung des Phenols erfolgt, wurde direkt photometrisch verfolgt. Hier ist das Nitrit-Acidiumion das Nitrosierungsmittel.

79

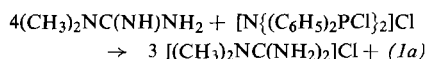
### Kohlenstoffhaltige Cyclophosphazene, Derivate eines neuen heterocyclischen Systems

A. Schmidpeter und R. Böhm, München

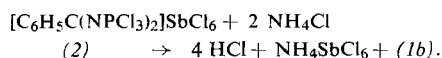
Das 2,2,4,4-Tetraphenyl-6-dimethylamino-2,4-diphosphazino-1,3,5-triazin (1a) entsteht in guter Ausbeute durch Cyclo-



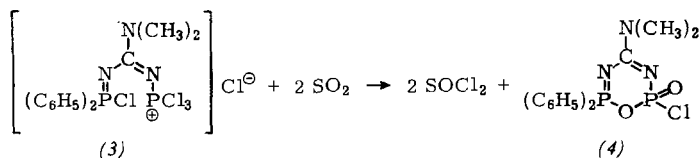
kondensation von N,N-Dimethylguanidin mit P-Chlor-P, P-diphenyl-N-(dichlor-diphenylphosphoranyl)-iminophosphoran:



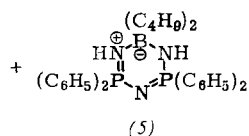
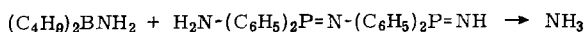
Am Phosphor chlosubstituierte Derivate (1b) sind über Kondensationsprodukte (2) aus Amidinium-hexachloroantimonat und  $\text{PCl}_5$  [1] zugänglich. (1b) gleicht in seinen



Eigenschaften dem  $(\text{NPCl}_2)_3$ ; bei 255 °C polymerisiert es unter Abspaltung von Benzonitril.



Die unerwartete Reaktion von (3) mit zwei Mol  $\text{SO}_2$  ist durch Bildung des sauerstoffhaltigen Heterocyclus (4) zu erklären.



[1] A. Schmidpeter, K. Düll u. R. Böhm, Angew. Chem. 76, 605 (1964).

Ein Beispiel für einen nicht unmittelbar am Phosphor stattfindenden Ringschluß zu einem „Hetero“cyclophosphazen gibt die Transaminierung von Dibutylboramid mit P-Amino-P,P-diphenyl-N-(diphenylphosphinimidyl)-iminophosphoran.

Sie führt zu einem Derivat des 2-Bora-4,6-diphosphazino-1,3,5-triazins (5), dessen Ringstruktur durch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum belegt wird.

80

### Thermische und durch den $^{80m}\text{Br}$ -Kernisomeren-Übergang angeregte Austauschreaktionen im Kristallgitter von Co-, Rh- und Ir-Komplexen

G. B. Schmidt, W. Herr und K. Rössler, Köln

Während in kristallinen Rh- und Ir-Pentamminbromohalogeniden als Folge des  $^{80m}\text{Br}$ -Kernisomeren-Übergangs „aktivierte“ Austauschreaktionen auftreten [1], verläuft der thermische Austausch der Br-Atome in diesen Komplexsalzen auch bei 210 °C nur sehr langsam (ca. 8 % Austausch in 24 h für  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ ). Dagegen tauscht festes  $^{36}\text{Cl}$ - bzw.  $^{82}\text{Br}$ -markiertes cis- und trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  und trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Br}$  zwischen 100 und 170 °C sowie festes trans- $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  zwischen 170 und 300 °C kovalent gegen ionogen gebundene Halogenatome erstaunlich rasch aus. Die drei untersuchten Co-Komplexe zeigen nur geringe Unterschiede in den Austauschgeschwindigkeiten, z. B. ist  $t_{1/2} \approx 4$  h bei 150 °C. Für trans- $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  wurde bei 250 °C  $t_{1/2} = 13$  h gefunden. Die Aktivierungsenergien dieser Platzwechselreaktionen betragen 30 bis 34 kcal/Mol.

Während eine Vorbestrahlung mit Röntgen- oder  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen den Austausch beim trans- $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  nicht merklich beeinflusst, steigt beim trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  die Austauschgeschwindigkeit stark mit der Dosis der Vorbestrahlung an; z. B. fällt  $t_{1/2}$  bei 150 °C nach Vorbestrahlung mit 150-kV-Röntgenstrahlung ( $2 \times 10^4$  bis  $1 \times 10^6$  r) auf 60 bzw. 6 min ab [ $t_{1/2} = 220$  min für die nicht vorbestrahlte Verbindung]. Röntgenbestrahlung ist etwa 10-mal wirksamer als  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Bestrahlung. Der Austausch erfolgt vermutlich nach einem Sprungmechanismus an Fehlstellen im Kristallgitter.

[1] G. B. Schmidt u. W. Herr, Z. Naturforsch. 18a, 505 (1963).

81

### Basische Salze des zweiwertigen Zinns

H. G. v. Schnering und H. Pelschenke, Münster

Fällung in heterogener Lösung, Fällung in homogener Lösung, Halogen- [1] und Zinn-Bestimmung sowie chemische und röntgenographische Charakterisierung von basischen Chloriden und Bromiden des zweiwertigen Zinns ergaben, daß folgende Verbindungen existieren:

$\text{Sn}_9\text{Cl}_{14}\text{O}_7 = 2 \text{SnCl}_2 \cdot 7 \text{SnO}$  (1): blaßgelbe mikrokristalline Verbindung; isotyp mit (3); die Verbindung ist das Primärprodukt bei der Hydrolyse von  $\text{SnCl}_2$ -Lösungen; in Lösung wandelt sie sich stets vollständig in die Verbindung (2) um, aus der man (1) durch Erhitzen auf 230 °C (Vakuum) zurück-erhalten kann; bei 525 °C zerfällt (1) endotherm in  $\text{SnO}$  und  $\text{SnCl}_2$ .

$\text{Sn}_4\text{Cl}_3(\text{OH})_3\text{O} = 3 \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{SnO}$  (2): farblose sechseckige Platten; in feuchter Form lichtempfindlich; die Verbindung ist in sauren Lösungen wahrscheinlich die einzige stabile basische Chlorverbindung des zweiwertigen Zinns; bei 230 °C zerfällt sie endotherm in  $\text{SnCl}_2$  und (1).  $\text{Sn}_4\text{Cl}_3(\text{OH})_3\text{O}$  kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch mit  $a = 10,032$  Å und  $c = 44,092$  Å; Raumgruppe  $D_{3d}^5$ ; die Bestimmung der komplizierten Struktur ist noch nicht abgeschlossen.

$\text{Sn}_9\text{Br}_{14}\text{O}_7$  (3): gelb, meist mikrokristallin aber auch in Form sechseckiger Blättchen; die Verbindungen (3) und (1) sind

[1] Vgl. H. Schäfer u. K. D. Dohmann, Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 (1959).

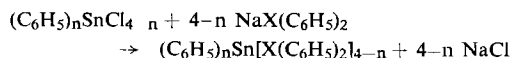
isotyp und in einigen Richtungen stark fehlgeordnet; (3) ist nach Einkristallaufnahmen möglicherweise hexagonal mit  $a = 9,23$  und  $c = n \times 9,55$  Å, wobei die Größe von  $n$  ungewiß ist. Versuche zur Darstellung einer zu (2) analogen Bromverbindung schlugen fehl.

82

## Synthese und Eigenschaften einiger neuer Phenylzinn-arsine, -stibine und -bismutine

Herbert Schumann und Max Schmidt, Marburg

Organozinnchloride oder  $\text{SnCl}_4$  reagieren mit Natrium-di-phenylarsin, -stibin oder -bismutin in flüssigem Ammoniak



X = As, Sb, Bi

$n = 0-4$

zu Phenylzinn-arsinen, -stibinen bzw. -bismutinen, die nach Abdestillieren des Ammoniaks und Aufnehmen in Benzol in Form farbloser Kristalle isoliert werden können.

Aus Lithium-triphenylstannan entstehen mit Phenylchlorarsinen, -stibinen und -bismutinen oder mit  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  in Tetrahydrofuran die Verbindungen  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_3\text{X}$ ,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{XC}_6\text{H}_5$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , X = As, Sb, Bi, die nach Abtrennen von ausgeschiedenem Lithiumchlorid in reiner Form anfallen.

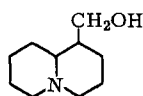
Mit germanium- oder bleiorganischen Ausgangsverbindungen erhält man die analogen Organogermanium- bzw. Organoblei-Derivate. Die meisten der neuen Verbindungen sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich und werden augenblicklich zu Arsinsäureestern bzw. zu polymeren Verbindungen mit Sn-O-Sb oder Sn-O-Bi-Bindungen oxydiert.

83

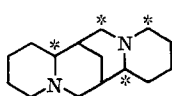
## Untersuchungen zur Biosynthese der Lupinenalkaloide

H. R. Schütte, Halle/Saale

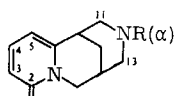
Die Lupinenalkaloide Lupinin (1) und Spartein (2) sowie die sauerstoff-haltigen Abkömmlinge des letzteren entstehen aus zwei bzw. drei Molekülen Lysin über Cadaverin. Cadaverin, das in der Pflanze bisher nicht nachgewiesen werden konnte, ließ sich nach Verfütterung von  $[2-^{14}\text{C}]$ -Lysin durch umgekehrte Verdünnungsanalyse in *Lupinus luteus* bestimmen. Die Frage nach der Herkunft des Stickstoffes bei der Biosynthese der Lupinenalkaloide haben wir an *Lupinus luteus* durch Verfütterung von  $[2-^{14}\text{C}, ^{15}\text{N}]$ -Lysin zu klären gesucht. Im isolierten Spartein war das Verhältnis von  $^{14}\text{C}:^{15}\text{N}$  etwa dreimal so groß wie im verabreichten Lysin. Das ist zu erwarten, wenn man eine symmetrische Zwischenstufe annimmt, zum Beispiel das Cadaverin, bei dem der in Lysin  $\alpha$ -ständige Stickstoff gleich verteilt ist, und wenn man berücksichtigt, daß dann 6 radioaktive Kohlenstoffatome [Sterne in Formel (2)] zwei Stickstoffatomen gegenüberstehen. Dieses Ergebnis stützt frühere Resultate, wonach



(1)



(2)



(3), R = H  
(4), R = CH<sub>3</sub>

Lysin über die symmetrische Zwischenstufe des Cadaverins in Spartein eingebaut wird.

$[2-^{14}\text{C}]$ -Lysin und  $[1,5-^{14}\text{C}_2]$ -Cadaverin werden von *Cytisus laburnum* in Cytisin (3) eingebaut. Oxydativer Abbau ergab,

daß C-2 etwa 20 % der gesamten Radioaktivität enthielt, während die C-Atome 3, 4 und 5 nicht radioaktiv waren. Entscheidend ist die Radioaktivität im C-Atom 13. Beim Aufbau von (3) aus einer lupinin-ähnlichen Vorstufe sollte dieses C-Atom frei von Radioaktivität sein, während bei der Biosynthese durch Abbau aus dem Spartein (2) dieses C-Atom ebenfalls 20 % der gesamten Radioaktivität besitzen sollte. Durch Oxydation erhielten wir ein Gemisch zweier isomerer Cytisamide, bei denen die C-Atome 11 und 13 zu Carbonylgruppen umgewandelt worden waren. Dieses Gemisch ließ sich trennen. Die Umsetzung mit Phenyllithium und anschließende Oxydation führte zur Eliminierung der Kohlenstoffatome 11 und 13, die beide je 20 % der Radioaktivität des ursprünglichen Alkaloids enthielten.

Auch durch Verfütterung von Spartein konnten wir radioaktiv markiertes Cytisin erhalten. Die Methylgruppe des Methylcytisins (4) ist nach Sparteinfütterung oder nach Cadaverin- und Lysinfütterung frei von Radioaktivität. Sie wird demnach nachträglich durch Methylierung angefügt.

84

## IR-spektroskopische Untersuchungen an Hydroxyden

E. Schwarzmann, Göttingen

Bei Hydroxyden ohne Wasserstoffbrücken liegt die OH-Valenzschwingung im Bereich von 3700 bis 3600  $\text{cm}^{-1}$ , die OH-Torsionsschwingung zwischen 300 und 500  $\text{cm}^{-1}$ . Beim Auftreten von Wasserstoffbrücken nimmt die Wellenzahl der OH-Valenzschwingung mit zunehmender Stärke dieser Bindung, d. h. mit abnehmendem  $\text{O(H)}\cdots\text{O}$ -Abstand (Linearität der Brücke vorausgesetzt) ab, die Wellenzahl der OH-Torsionsschwingung dagegen nimmt zu. Eine Multiplizität von OH-Banden im IR-Spektrum ist somit vielfach auf verschiedenen lange Wasserstoffbrücken zurückzuführen.

Aber auch eine Kopplung von OH-Valenz- und OH-Torsionsschwingungen untereinander kann eine Banden-Aufspaltung verursachen. So wird die Aufspaltung der OH-Valenz- und OH-Torsionsschwingungsbanden von partiell deuterierten Hydroxyden mit nur einem OH-Bindungstyp (nur einer Wasserstoffbrückenlänge) mit fortschreitendem Deuterierungsgrad geringer, und vielfach fließen die Banden bei abnehmender Kopplung zu einer einzigen Bande zusammen. Bei einigen Hydroxyden mit sehr kurzen Wasserstoffbrücken [z. B.  $\text{InO(OH)}$ ,  $\gamma\text{-MnO(OH)}$ ] beobachtet man eine Multiplizität von OH-Valenzschwingungsbanden mit einer Aufspaltung von einigen hundert  $\text{cm}^{-1}$ , die nicht durch Schwingungskopplung erklärt werden kann, da sie in partiell deuterierten Präparaten erhalten bleibt. Als Ursache kommen hier Resonanzeffekte zwischen benachbarten Schwingungsniveaus in Frage, wie sie bei einer Tunnelbewegung des Protons in einem Potential mit Doppelminimum und einer Wechselwirkung zwischen OH-Valenzschwingungen und ersten Obertönen der OH-Torsionsschwingungen vorliegen.

85

## Ein stabiles Ninhydrinreagens für die automatische Aminosäurenbestimmung

E. Schwerdtfeger, Geisenheim/Rheingau

Bei der automatischen Aminosäurenbestimmung nach Spackman et al. [1] bereitet das Ninhydrinreagens infolge seiner Sauerstoff- und Lichtempfindlichkeit Schwierigkeiten. Diese lassen sich umgehen, wenn die partielle Reduktion des Ninhydrins erst unmittelbar vor der Farbreaktion mit den Aminosäuren durch Reduktionsmittel erfolgt, die dem Elutionspuffer zugesetzt wurden. Das hierfür zunächst benutzte KCN wird in der Kationenaustauschersäule teilweise zurückgehalten,

[1] D. H. Spackman, W. H. Stein u. S. Moore, *Analytic. Chem.* 30, 1190 (1958).