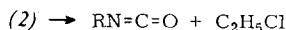
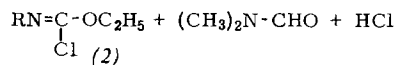
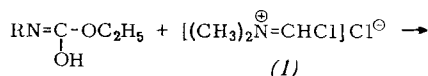


erfolgt bereits bei niedrigen Temperaturen, und eine Dissoziation der Carbamate ist daher nicht anzunehmen. Das aus Phosgen und DMF gebildete Formimidchlorid (1) reagiert



R	Lösungsmittel	Isocyanat	
		K _p (°C/Torr)	Ausb. (%)
CCl ₃ CH(OH)–	Chlorbenzol	41–54/7,5 [a]	13,2
CCl ₃ CHCl–	Toluol	68–72/20 [a]	48,2
CH ₂ =CH–CH ₂ –	o-Dichlorbenzol	85	57,2
C ₆ H ₅ –CH ₂ –	Toluol	80/7	65,4
m-Cl–C ₆ H ₄ –	Chlorbenzol	58–62/2,2	40,0

[a] In beiden Fällen entsteht das gleiche Isocyanat mit R = CCl₃CHCl–

offenbar mit der Enol-Form der Carbamate unter Bildung von Imidochloroformiaten (2) und Rückbildung von DMF. Die Thermolyse der Imidochloroformiate zu Isocyanaten und Alkylchloriden ist bekannt^[3].

Arbeitsvorschrift:

In die siedende Lösung von 8,9 g (0,05 mol) Äthyl-N-benzylcarbamate und 0,44 g N,N-Dimethylformamid in 90 ml Toluol wird Phosgen (1 g/min; 225 min) eingeleitet. Nach Entfernung überschüssigen Phosgens mit einem Stickstoffstrom und Abdestillieren des Lösungsmittels werden 4,35 g (65,4 %) Benzylisocyanat erhalten. In Abwesenheit des Katalysators bildet sich unter gleichen Bedingungen kein Isocyanat.

Eingegangen am 22. Mai 1967 [Z 518]

[*] Dr. H. Ulrich, B. Tucker und Dr. A. A. R. Sayigh
The Upjohn Company, D. S. Gilmore Research Laboratories
North Haven, Connecticut (USA)

[1] O. Folin, Amer. chem. J. 19, 323 (1897).

[2] H. Gross u. J. Gloede, Chem. Ber. 96, 1387 (1963).

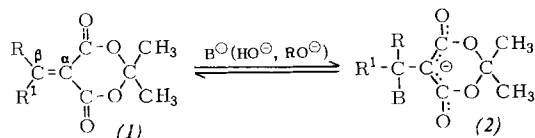
[3] T. Mukaiyama, T. Fumisawa u. O. Mitsunobo, Bull. chem. Soc. (Japan) 35, 1104 (1962).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Über eine neuartige Klasse von Lewissäuren

Von F. Wessely^[*]

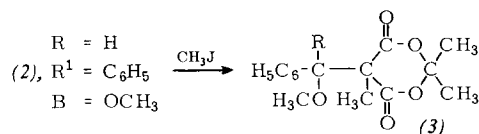
Kondensationsprodukte von cyclischen Acylalen (1) der Malonsäure mit Aldehyden, offenkettigen oder cyclischen Ketonen lassen sich als einprotonige Säuren titrieren. Durch chemische und physikalisch-chemische Messungen sowie durch quantenchemische Rechnungen (Arbeitsgruppe Prof. Polansky) läßt sich zeigen, daß das OH⁺ oder Alkoxid-Ion B⁺ an das β-C-Atom gebunden wird unter Bildung des Anions (2), das durch Delokalisierung der negativen Ladung stabilisiert ist.



Die Beweise sind:

1a). In den meisten Fällen, z.B. R = H, R¹ = Alkyl oder Aryl, bildet (1) mit Zerewitinoff-Reagens kein CH₄.

1b). Die Bildung der Verbindung (3) ist durch Abbaureaktionen gesichert.

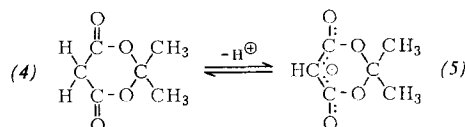


1c). Alkalische Lösungen der Verbindungen (1) lassen sich katalytisch nicht hydrieren.

2a). Die Verbindungen (1) zeigen in neutraler Lösung ein UV-Spektrum, das sich beim Übergang in das Anion in alkalischer Lösung charakteristisch ändert. Es tritt eine Bande auf, die dem Anion (5) der Meldrumsäure (4) eigen ist. Auch in (5) liegt ein durch Delokalisierung der negativen Ladung stabilisiertes Anion vor.

2b). In den ¹H-NMR-Spektren von (1), R = H, R¹ = C₆H₅ oder (CH₃)₃C, verschiebt sich das Signal des olefinischen

[*] Prof. Dr. F. Wessely
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien (Österreich), Währinger Straße 38



Protons nach der Addition von CD₃O⁺ in CD₃OD zu höheren Feldstärken in den Bereich, in dem die Signale von aliphatischen Äthern liegen.

3a). Die berechneten π-Elektronendichten (Moleküldiagramme) ergeben Maxima der positiven Ladung am β-C-Atom oder an den beiden Carbonyl-C-Atomen von (1). An den Carbonyl-C-Atomen ist die positive Ladung größer, aber die Aktivierungsgrößen sind wesentlich ungünstiger als für die Addition an das β-C-Atom.

3b). Berechnungen der π-Elektronenanregungsenergie nach der Methode von Pariser und Parr ergeben ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten. In den Verbindungen (1) ist also durch die Elektronenakzeptorguppen eine positive Partialladung am β-C-Atom präformiert. Man kann daher von Pseudo-Lewissäuren sprechen:



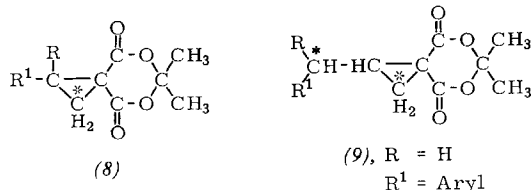
Die Delokalisierung der π-Elektronen im Akzeptorsystem ist von entscheidender Bedeutung. So ist es zu verstehen, daß z.B. die Verbindung (6) ebenfalls als elektrisch neutrale Lewissäure fungiert, während Benzylidenmalonester (7) keinen



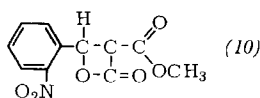
Lewissäurecharakter zeigt, da hier für eine maximale Delokalisierung die beiden C=O-Gruppen in eine koplanare Lage gebracht werden müßten, also der Entropiefaktor eine beträchtliche negative Größe hat.

Die pK_L-Werte der untersuchten Verbindungen liegen je nach Art des Substituenten in 99-proz. Methanol zwischen 6 und 11. Eine weitere interessante Reaktion zeigt sich bei der Einwirkung von ätherischer Diazomethanol auf eine metha-

nolische Lösung von Verbindungen vom Typ (1). Während (4) stürmisch unter Bildung von Malonsäuredimethylester und Aceton reagiert, bilden Verbindungen vom Typ (1) Cyclopropan-Verbindungen (sofortige Reaktion auch bei -70°C , keine Polymethylenbildung) unter Eintritt von einer (8) oder zwei CH_2 -Gruppen (9). In letzterem Fall, der vor allem bei aromatisch substituierten Verbindungen (1) [$\text{R}^1 = \text{Aryl}$] eintritt, ist eine anionotrope Wanderung Voraussetzung. Die in den Formeln (8) und (9) mit einem Stern versehenen C-Atome stammen vom Diazomethan. Auch mit anderen Diazoverbindungen, z.B. mit Diazoessigester, läßt sich eine Reaktion erreichen.



Bei der Prüfung auf die Wanderungsfähigkeit des Restes R^1 in (1) wurde ein eigentümlicher, noch ungeklärter Lösungsmiteleinfluß beobachtet: Wird (1), $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}^1 = p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, in Methanol mit ätherischer Diazomethanolösung behandelt, so entsteht (8) mit 80 % Ausbeute. In Chloroform erhält man



dagegen (9) mit 80 % Ausbeute. Aus sterischen Gründen verständlich ist die Bildung des Lactons (10), wenn man die *o*-Nitrobenzylidenverbindung (1), $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}^1 = o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, in Methanol mit ätherischer Diazomethanolösung umsetzt. (10) entsteht mit 65 % Ausbeute.

[GDCh-Ortsverband Mainz, am 9. Februar 1967] [VB 69]

Zusammenhänge zwischen der Struktur und den thermodynamischen und chemischen Eigenschaften geschmolzener Halogenide

Von H. Kühnl[*]

Eine qualitative Aussage über die Art der Chlorokomplexe, die beim Lösen der Chloride mehrwertiger Metalle in Alkalischmelzen entstehen, ist durch die Auswertung der Liquiduskurven von Zustandsdiagrammen möglich. Dazu eignet sich eine Methode, die Flood et al. aus einem einfachen Quasi-Gitter-Modell für Ionenschmelzen entwickelten und die zu der Annahme führt, daß sich Metallchloride in Chloridschmelzen, deren Kationen gleich oder größer als K^+ sind, als $(\text{MCl}_4)^{2-}$ -Komplexe, Metalltrichloride als $(\text{MCl}_3)^{3-}$ -Ionen lösen. Diese Annahme stimmt mit den Ergebnissen spektroskopischer Messungen von D. M. Gruen et al. überein. Ausnahmen bilden TiCl_2 und VCl_2 , aus denen mehrkernige Komplexe entstehen, sowie AlCl_3 und FeCl_3 , die als Dimere des Typs $(\text{M}_2\text{Cl}_6)^{2-}$ vorliegen müssen. Kleinere Kationen der Chloridschmelze, z.B. Na^+ , führen zu niedrigeren mittleren Koordinationszahlen der Komplexionen.

Der Einfluß der Trägerschmelze auf die Stabilität der Komplexe wurde an Lösungen von FeCl_2 und FeBr_2 in Schmelzen aus Alkali- und Erdalkalichlorid- oder -bromid-Gemischen untersucht. Dazu wurden aus EMK-Messungen die Aktivitätskoeffizienten und partiellen Lösungsenthalpien für die Eisen(II)halogenide bei $800\text{--}950^{\circ}\text{C}$ und bei Konzentrationen bis 10 mol-% ermittelt. Der Einfluß der Kationen und Anionen des Lösungsmittels auf die thermodynamischen

[*] Prof. Dr. H. Kühnl
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
3 Hannover 1, Callinstr. 46

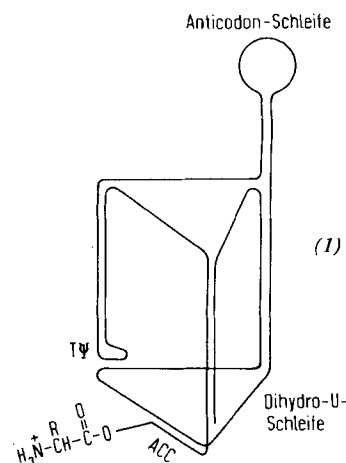
Größen läßt sich als stetige Funktion des mittleren Ionenpotentials darstellen, wenn man dieses als die Summe der molenbruchmäßigen Anteile der Quotienten aus Ionenladung und -radius definiert. Je niedriger das Kationenpotential und je höher das Anionenpotential der Schmelze ist, umso stärker werden die Fe(II)-Halogenide komplex gebunden. Änderungen des Anionenpotentials wirken sich zehn- bis fünfzehnmal stärker aus als Änderungen des Kationenpotentials, da die Anionen aus der ersten Koordinationssphäre, die Kationen aber nur aus der zweiten auf das Eisen(II)-Ion wirken können. Wie weit sich Zusammensetzung und Verbindungsbildung auf das chemische Verhalten auswirken, zeigen Umsetzungen von Alkalichlorid/Aluminiumchlorid-Schmelzen mit Oxiden oder Oxosalzen. So entsteht beim Eintragen von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in LiAlCl_4 bei 120°C das CrO_2Cl_2 . Aus NaAlCl_4 fällt bei $160\text{--}180^{\circ}\text{C}$ unter Chlorentwicklung wasserfreies CrCl_3 aus, bei höherer Temperatur entsteht z.T. Cr_2O_3 . WO_3 und Na_2WO_4 reagieren mit einer äquimolaren $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ -Schmelze zu WO_2Cl_2 , das leicht durch Sublimation zu isolieren ist, bei AlCl_3 -Überschuß jedoch zu reinem WOCl_4 . Ähnlich erhält man aus MoO_3 entweder MoO_2Cl_2 oder ein kompliziertes, z.T. AlCl_3 -haltiges Gemisch von flüchtigen Mo(VI)- und Mo(V)-Oxidchloriden.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 23. Februar 1967] [VB 72]

Die Ermittlung der Sekundär- und Tertiärstruktur von Nucleinsäuren mit chemischen Methoden

Von F. Cramer[*]

Durch *N*-Oxidation der Adenin-Reste in Transfer-Ribonucleinsäure (t-RNS) läßt sich die Zahl der nicht basengepaarten Adenosin-Reste^[1] ermitteln. Aus der *N*-Oxidierbarkeit bei 20 und 40°C (Differenz: 4,5 Basenpaare) und aus Änderungen der physikalischen Eigenschaften wird geschlossen, daß die Tertiärstruktur von t-RNS beim Erwärmen von 20 auf 40°C aufgehoben wird. Für die allen t-RNS gemeinsame Tertiärstruktur wird das Modell (1) vorgeschlagen.



Diese Struktur entsteht durch die Zusammenfaltung von drei basengepaarten Regionen, nämlich der Dihydro-U-Region, der TΨ-Region und der Region am CCA-Ende. Nur die Anticodon-Region wird nicht in die Tertiärstruktur einbezogen. Dadurch erhält das Molekül eine feste Struktur, die insbesondere das CCA-Ende in einer fixierten Position hält und die aminosäuren-spezifische Erkennung der t-RNS durch die Aminoacyl-Transferase ermöglicht.

[Vorträge in Straßburg und Zürich, am 8. und 10. März 1967]

[VB 77]

[*] Prof. Dr. F. Cramer
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin,
Abteilung Chemie
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] H. Doepner, H. Seidel u. F. Cramer, Angew. Chem. 78, 601, 682 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 591, 671 (1966).