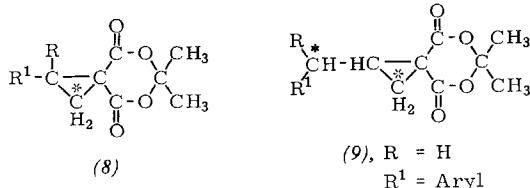
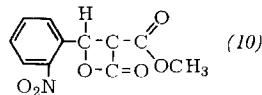


nolische Lösung von Verbindungen vom Typ (1). Während (4) stürmisch unter Bildung von Malonsäuredimethylester und Aceton reagiert, bilden Verbindungen vom Typ (1) Cyclopropan-Verbindungen (sofortige Reaktion auch bei -70°C , keine Polymethylenbildung) unter Eintritt von einer (8) oder zwei CH_2 -Gruppen (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 eigenartiger, noch ungeklärter Lösungsmitteneinfluß 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 Alkali-chlorid-Schmelzen 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 Metalldichloride in Chloridschmelzen, deren Kationen gleich oder größer als K^+ sind, als $(\text{MCl}_4)^{2-}$ -Komplexe, Metalltrichloride als $(\text{MCl}_6)^{3-}$ -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 $(\text{M}_2\text{Cl}_8)^{2-}$ 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, Callinstraße 46

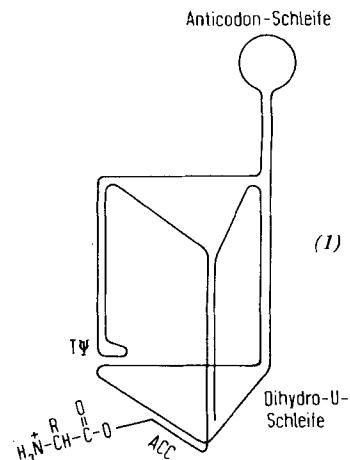
Größen läßt sich als stetige Funktion des mittleren Ionenpotentials darstellen, wenn man dieses als die Summe der molenbruchmäßigen Anteile der Quotienten aus Ionenladung und -radius definiert. Je niedriger das Kationenpotential und je höher das Anionenpotential der Schmelze ist, umso stärker werden 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 Chloorentwicklung 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 $\text{Mo}(\text{VI})$ - und $\text{Mo}(\text{V})$ -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. Doeppner, H. Seidel u. F. Cramer, Angew. Chem. 78, 601, 682 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 591, 671 (1966).