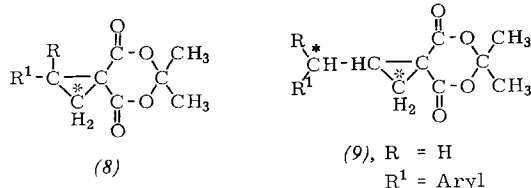
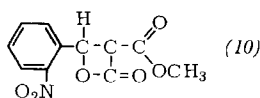


nolische Lösung von Verbindungen vom Typ (1). Während (4) stürmisch unter Bildung von Malonsäuredimethylester und Aceton reagiert, bilden Verbindungen vom Typ (1) Cyclopropan-Verbindungen (sofortige Reaktion auch bei -70°C , keine Polymethylenbildung) unter Eintritt von einer (8) oder zwei CH_2 -Gruppen (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 Diazomethanol-Lösung 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 Diazomethanol-Lösung 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. Kühn[*]

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. Kühn
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
3 Hannover 1, Callinstr. 46

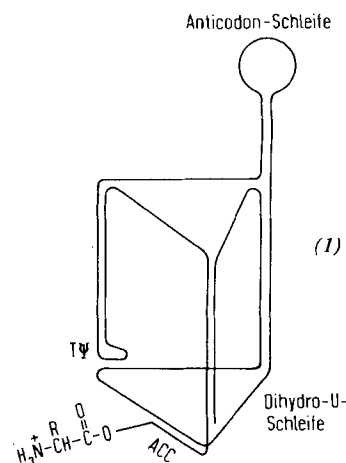
Größen läßt sich als stetige Funktion des mittleren Ionenpotentials darstellen, wenn man dieses als die Summe der molenbruchmäßigen Anteile der Quotienten aus Ionenladung und -radius definiert. Je niedriger das Kationenpotential und je höher das Anionenpotential der Schmelze ist, umso stärker werden 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 Alkalischmelzen/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).