

bei der Umsetzung von metallischem Be und H₂ (p ≥ 1 atm) BeH₂-Moleküle jedoch in meßbarer Konzentration gebildet werden.

[GDCh-Ortsverband Göttingen,
am 14. Dezember 1967]

[VB 110]

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Kutzelnigg und Dipl.-Phys. R. Ahlrichs
Institut für Physikalische Chemie,
Abteilung für Theoretische Chemie der Universität
34 Göttingen, Bürgerstraße 50a

[1] R. Ahlrichs u. W. Kutzelnigg, *J. chem. Physics*, im Druck.

[2] W. W. Watson u. R. F. Humphreys, *Physic. Rev.* 52, 318 (1937).

[3] E. Wiberg u. R. Bauer, *Z. Naturforsch.* 6b, 171 (1951).

[4] G. D. Barbares et al., *J. Amer. chem. Soc.* 73, 4585 (1951).

Umwandlungsvorgänge in Faserkeratinen

Von G. Ebert [*]

Mit einem nach dem DTA-Prinzip arbeitenden Differentialkalorimeter wurden Ordnung-Unordnungs-Übergänge in Faserkeratinen bei zeitlich linearem Aufheizen in Wasser und in konzentrierten Elektrolytlösungen hinsichtlich Temperaturlage und Schärfe der Umwandlung sowie der Umwandlungswärme untersucht. Außerdem wurde die Faserkontraktion unter denselben Aufheizbedingungen gemessen und mit den kalorischen Effekten korreliert.

Der Einfluß der Cystinbrücken auf diese Vorgänge wurde durch stufenweises Herabsetzen des Cystingehaltes (Reduktion mit Na-Thioglykolat und Blockieren oder Eliminieren der SH-Gruppen mit C₂H₄Br₂ oder CH₃J) bestimmt: Umwandlungstemperatur und Halbwertsbreite der Signale ändern sich erst unterhalb von etwa 25 % des ursprünglichen Gehaltes an Cystin wesentlich; der Hauptanteil des Cystins trägt also kaum zur thermischen Stabilität der geordneten Bereiche bei. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß der größte Teil des Cystins in der amorphen Matrix enthalten ist. Erst nach dem Abbau der zuletzt angegriffenen Cystinbrücken, die eine Stabilisierung der geordneten Bereiche bewirken und möglicherweise intrachinal sind, nimmt der kooperative Charakter des Umwandlungsvorganges sehr rasch ab. Thioäthervernetzungen (eingeführt durch Behandeln partiell reduzierten Keratins mit 1,2-Dibromäthan) verschieben den Prozeß zu höheren Temperaturen. Dasselbe gilt in gewissen Grenzen für alkalibehandeltes Keratin mit erhöhtem Lanthioningehalt.

In konzentrierten LiBr-Lösungen (3,5 bis 12 M) wird ein exothermer Vorgang beobachtet, der mit steigender Konzentration linear nach höheren Temperaturen verschoben wird. Die Vermutung, daß es sich dabei um eine unterhalb bestimmter Temperaturen gehemmte Sorption des Elektrolyten am Faserprotein handelt, konnte titrimetrisch und durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt werden. Die Ursachen der Hemmung sind 1. in der Struktur hochkonzentrierter Elektrolytlösungen zu suchen, 2. in der Diffusionshemmung durch die Cuticula und durch die Vernetzungen im Faserstamm.

Kontraktion und exothermer Vorgang sind so korreliert, daß die Kontraktion erst nach Erreichen des Signalmaximums eintritt. Voraussetzung für die kontrahierende Wirkung eines Elektrolyten ist: 1. ein nicht zu großes Kation, das anhängt an den polaren Gruppen sorbiert wird, die Hydrophilie dieser Bereiche erhöht und die stabilisierenden Wasserstoffbrücken schwächt; 2. ein großes, einfach geladenes Anion, das wahrscheinlich in der Nähe der hydrophoben Reste sorbiert wird, die Wasserstruktur in deren Umgebung stört und damit das Aufgehen der hydrophoben Bindungen erleichtert.

[GDCh-Ortsverband Marburg,
am 15. Dezember 1967]

[VB 122]

[*] Dr. G. Ebert
Institut für Polymere der Universität
355 Marburg-Lahn, Marbacher Weg 15

Valenzkraftkonstanten verschiedener Phosphorverbindungen

Von J. Goubeau [*]

Die Stuttgarter Methode zur Berechnung der „Kraftkonstanten“ wird beschrieben. An systematisch ausgewählten Beispielen verschiedener Übergangsreihen des Typus PX₃–PX₂Y–PXY₂–PY₃ und ähnlicher Reihen mit vier- und fünfbindigem Phosphor konnten als wesentliche Gründe für die Änderungen der Kraftkonstanten (Unterschiede bis fast 200 %) festgestellt werden:

1. Unterschiede in der Hybridisierung,
2. Unterschiede in der Elektronegativität der Bindungspartner,
3. Mehrfachbindungen (dπ–pπ),
4. Polare Bindungsanteile.

Wie bei anderen Elementkombinationen, nehmen auch in der Phosphorchemie die Kraftkonstanten mit steigendem s-Anteil der σ-Bindung deutlich zu. Die Kraftkonstanten bestimmter Phosphorbindungen werden bei sonst gleichen Bindungsverhältnissen mit steigender Elektronegativität der übrigen Bindungspartner größer (Wasserstoffbindungen bilden eine verständliche Ausnahme). In beiden Fällen liegen die maximalen Änderungen der Kraftkonstanten in der Größenordnung von 30–40 %. Die stärksten Änderungen werden durch Mehrfachbindungsanteile verursacht. Als Beispiel werden PS-Kraftkonstanten in vierbindigem SPXYZ besprochen. Die Bindungsordnungen schwanken je nach der Elektronegativität der Partner zwischen 2,0 und 1,3. Der Einfluß polarer Bindungsanteile, der zu einer Schwächung der Kraftkonstanten führt, wird an einigen Fluor-, Chlor- und Cyanverbindungen des Phosphors erläutert. An diesen Beispielen konnte auch die Wirkung der veränderten Kraftkonstanten auf die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen demonstriert werden.

[GDCh-Ortsverband Braunschweig,
am 13. November 1967]

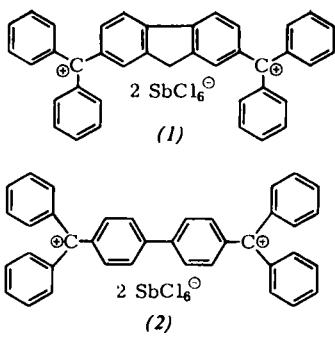
[VB 115]

[*] Prof. Dr. Dr. E. h. J. Goubeau
Laboratorium für anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
7 Stuttgart N, Schellingstraße 26

Untersuchungen an stabilen Carboniumionen

Von H. Volz [*]

Das Cyclopentadienyl-Kation sollte nach HMO-Berechnungen im Grundzustand eine offene Molekulschale und Triplettscharakter haben. Für den Fall, daß Jahn-Teller-Effekt eintritt, bleibt zwar der Charakter der offenen Molekulschale erhalten, jedoch sollte dann der Grundzustand Singulettcharakter aufweisen. ESR-Untersuchungen an Pentaphenylcyclopentadienyl-hexachloroantimonat^[1] zeigen, daß das Moleköl im Grundzustand Singulettcharakter hat. Eine offene Molekulschale ergibt die HMO-Rechnung auch für das Indenyl- und das Fluorenyl-Kation^[2], deren thermodynamische Stabilität demgemäß auch wesentlich geringer ist als die der isoelektronischen Diaryl-methyl- und Triaryl-methyl-Kationen, wie die Untersuchung von Chloridverschiebungsgleichgewichten zeigt. Das unsubstituierte Fluorenyl-Kation ist wegen elektronischer Instabilität selbst bei –70 °C nicht zu fassen. Dagegen ist es möglich, das 9-Chlorfluorenyl-Kation zu isolieren: der Grund hierfür dürfte einmal eine Stabilisierung des Kations durch den elektronenliefernden Effekt des Chlors^[3], zum anderen aber auch die Tatsache sein, daß das Cl in 9-Stellung nicht als Cl⁺ abgespalten werden kann, während im Fluorenyl-Kation die Abspaltung des H in 9-Stellung als H⁺ leicht möglich ist.



Die Acceptorstärke von Carboniumionen sollte sich durch Einführung einer zweiten oder dritten positiven Ladung in das gleiche Molekül bei gegenseitiger Wechselwirkung der positiven Zentren erhöhen. HMO-Berechnungen und Chloridverschiebungsversuche ergeben jedoch, daß die Acceptorstärke des Dikations (1) etwa gleich groß ist wie die des Triphenylmethyl-Kations.

Die Röntgenstrukturanalyse^[5] von Einkristallen^[4] des Dikations (2) zeigt, daß die beiden positiven Zentren (sp²-hybridisiert) mit den vier an sie gebundenen Arylkohlenstoffatomen in einer gemeinsamen Ebene liegen. Die beiden Hexachloroantimonat-Anionen sind regulär oktaedrisch gebaut und der kleinste Abstand zwischen einem der positiv geladenen C-Atome und einem Cl-Atom des SbCl₆⁻ beträgt 3,5 Å.

[GDCh-Ortsverband Düsseldorf,
am 4. Dezember 1967]

[VB 119]

[*] Doz. Dr. H. Volz
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] H. Volz, Tetrahedron Letters 1964, 1899.

[2] H. Volz, Tetrahedron Letters 1963, 1965.

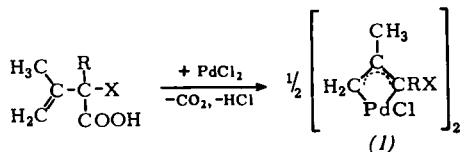
[3] H. Volz u. W. D. Mayer, Tetrahedron Letters 1966, 5249.

[4] Dargestellt von Dr. M. J. Volz de Lecea.

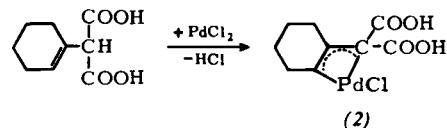
[5] J. S. McKechnie u. I. C. Paul, J. Amer. chem. Soc. 89, 5482 (1967).

RUNDSCHEA

Eine neue Methode zur Darstellung von π -Allylpalladiumchlorid-Komplexen (1), die an C-1 eine Carboxy-, Ester-, Säureamid- oder Nitrilgruppe und an C-2 eine CH₃-Gruppe tragen, geben R. Hütte und H. Schmid an. Dazu setzt man ungesättigte Malonsäurederivate unter milden Bedingungen mit PdCl₂ um.



Beispiele: (1a), R = CH₃, X = COOH, 97% Ausbeute (gegenüber 13% Ausbeute bei der Darstellung aus Trimethylacrylsäure und 3% Ausbeute an einem Isomerengemisch bei der Darstellung aus Isopropenylpropionsäure); (1b), R = CH₃, X = CN (78%); (1c), R = C₂H₅, X = COOC₂H₅ (70%). Um die Konkurrenz der Protonenabspaltung mit der Decarboxylierung für den Fall zu untersuchen, daß Proton und Carboxygruppe am gleichen C-Atom stehen, wurde anstelle der unbekannten Isopropenylmalonsäure 1-Cyclohexenylmalonsäure eingesetzt. Die Bildung von (2) beweist, daß bevorzugt der stark aktivierte α -Wasserstoff abgespalten wird. /



Chem. Ber. 101, 252 (1968) / -Kr.

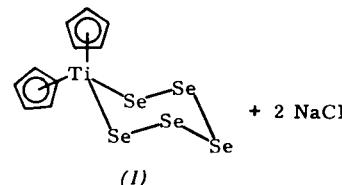
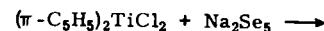
[Rd 832]

Die Molekülstruktur des gasförmigen Disulfans ermittelten M. Winnewisser und J. Haase durch Kombination von Meßdaten aus Elektronenbeugung und Mikrowellenspektren. Die nach der Sektor-Mikrophotometermethode erhaltenen Elektronenbeugungsdaten ergaben die Abstände d(S-S) = 2,055 \pm 0,001 Å und d(S-H) = 1,352 \pm 0,010 Å sowie den Winkel (HSS) = 91° 57' \pm 30'. Der H-H-Abstand und damit der Diederwinkel zwischen den beiden Molekülhälften ist wegen der schwachen Beugungsintensitäten der H-Atome durch Elektronenbeugung nicht zu ermitteln; daher wurde

der Diederwinkel mikrowellenspektroskopisch bestimmt. Für dieses Molekül lassen sich nur Differenzen von Rotationskonstanten ermitteln, aus denen der Diederwinkel zu 90° 37' \pm 3' berechnet werden kann. / Z. Naturforsch. 23a, 56 (1968) / -Hz. [Rd 837]

Absorptionsspektren von Flüssigkeiten im Millimetergebiet messen J. E. Chamberlain, H. A. Gebbie, G. W. F. Pardoe und M. Davies durch Fourier-Transformation von Interferogrammen. Durch Verwendung eines mit flüssigem Helium gekühlten Indiumantimonid-Detektors kann man die langwellige Grenze der Interferometrie bis 5 mm verschieben. Der Anwendungsbereich der Methode überlappt sich dadurch mit dem der Mikrowellenspektroskopie. Die Autoren sehen den Vorteil ihrer Methode darin, daß mit ihr die Konturen breiter Absorptionsbanden – wie sie in diesem Spektralbereich bei dielektrischen Flüssigkeiten vorkommen – besser ausgemessen werden können als mit Mikrowellen, da die Abstimmung von Mikrowellensendern über größere Spektralbereiche hinweg bekanntlich sehr schwierig ist. Als Beispiele werden nach der neuen Methode gewonnene Spektren von Wasser und Chlorbenzol angegeben. / Chem. Physics Letters 1, 523 (1968) / -Hz. [Rd 839]

Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentaselenid (1) erhielten H. Köpf, B. Block und M. Schmidt bei folgender Reaktion in wässrigem Aceton:



(1), dunkelviolette Kristalle vom Fp = 211 °C, ist in Wasser unlöslich, in Äther und Benzol schwerlöslich und in H₂S und Dimethyldisulfid mäßig löslich. An der Luft ist (1) beständig. Das ¹H-NMR-Spektrum hängt von der Temperatur ab: unabhängig vom Lösungsmittel treten bei Zimmertemperatur