

Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1971

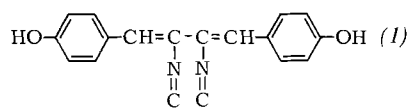
Vom 13. bis 18. September 1971 fand die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Karlsruhe statt. In diesem Bericht sind Referate von Diskussions- und Fachgruppenvorträgen zusammengestellt, die in dieser Form noch nicht veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht worden sind. Die Referate sind alphabetisch nach den Namen der Vortragenden geordnet.

Aus den Vorträgen:

Untersuchungen zur Biogenese des Xanthocillins

Von Hans Achenbach (Votr.) und Franz König^[*]

Xanthocillin (1) zeichnet sich aus durch ein symmetrisches 1,4-Diaryl-butadien-Gerüst, das in 2- und 3-Stellung zwei Isocyanid-Gruppen trägt.



Tracer-Versuche mit doppeltmarkiertem Tyrosin zeigten, daß diese Aminosäure als intakte C₆-C₂-N-Einheit in (1) eingebaut werden kann.

Die massenspektrometrische Isotopenanalyse von (1) nach Gabe von [¹⁵N]-Tyrosin führte zu einem überraschenden Resultat: Nur eines der Stickstoffatome in den zwei Isocyanid-Gruppen stammt aus Tyrosin.

Diese und weitere experimentelle Ergebnisse widersprechen der biogenetischen Gleichwertigkeit der beiden symmetrischen Hälften des Xanthocillin-Moleküls. Sie machen die direkte Beteiligung einer anderen Aminosäure an der Entstehung der Isocyanid-Gruppen wahrscheinlich.

[*] Doz. Dr. H. Achenbach und F. König
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

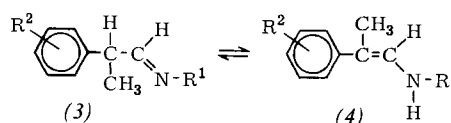
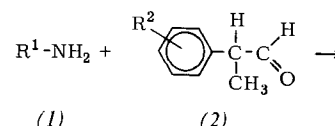
Über die Strukturabhängigkeit der Imin-Enamin-Tautomerie

Von Hubertus Ahlbrecht^[*]

Die Kondensationsprodukte von primären aromatischen und aliphatischen Aminen (1) mit im Phenylkern substituierten Hydratropaaldehyden (2) tautomerisieren in Lösung zu einem Gemisch von Imin (3) und Enamin (4).

Die Gleichgewichtslage ist lösungsmittel- und temperaturabhängig. Sie wird ferner stark durch Substituenten am Stickstoff (R¹) und im β-Phenylkern (R²) beeinflusst. Die Untersuchung der Substituentenabhängigkeit ergibt, daß alle strukturellen Veränderungen, die das Enaminsystem an Elektronen verarmen lassen, zu einer Stabilisierung der

Enaminform führen. Der Einfluß eines Substituenten im β-Phenylkern läßt sich dabei recht gut mit den Hammettschen σ-Werten beschreiben. Bei Substituenten in einem N-Phenylkern gilt dies nicht mehr, da bei p-Substitution



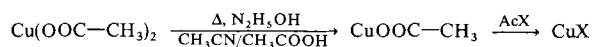
R¹: Alkyl, Aryl; R²: OCH₃, CH₃, Cl, Br, NO₂

direkte Resonanzwechselwirkungen auftreten. Diese lassen sich in Enthalpie/Entropie-Diagrammen nachweisen. Die dafür benötigten Werte der Enthalpie- und Entropieänderungen wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte ermittelt. Sie zeigen, daß bei den hier untersuchten Systemen die Enaminbildung im allgemeinen exotherm und unter Entropieabnahme verläuft und daß das Gleichgewicht enthalpiekontrolliert ist.

Fluoreszenz und Fluoreszenz-Thermochromie von Kupfer(I)-Verbindungen

Von Heinz D. de Ahna (Votr.) und H.-D. Hardt^[*]

Durch Reduktion von Kupfer(II)-acetat in Acetonitril/Essigsäure unter Sauerstoffausschluß mit Hydrazinhydrat gelangt man zu Lösungen von Kupfer(I)-acetat, aus denen bei Zugabe von Acetylhalogenid (=AcX) reinste, mikrokristalline Kupfer(I)-halogenide ausfallen:



Unter Sauerstoffausschluß bilden diese mit Pyridin und Alkylpyridinen (=L) gelbe bis grüngelbe Verbindungen der Zusammensetzung Cu(L)₃X. Durch kontrollierte thermische Zersetzung können daraus farblose Verbindungen der Zusammensetzung Cu(L)X dargestellt werden. Alle diese Verbindungen zeigen eine intensive Fluoreszenz der verschiedensten Farben.

Einige Verbindungen der Zusammensetzung Cu(L)X ändern bei tiefer Temperatur reversibel ihre Fluoreszenzfarbe, z. B. Cu(2-picolin)Br von rot nach blau. Für diese Erscheinung wird der Begriff „Fluoreszenz-Thermochromie“ vorgeschlagen.

[*] Dr. H. Ahlbrecht
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[*] Dr. H. D. de Ahna und Prof. Dr. H.-D. Hardt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
66 Saarbrücken