

Reaktionen des Trichlormethylisocyaniddichlorids

Von Kurt Findeisen^[*]

Trichlormethylisocyaniddichlorid wird durch Chlorierung von Dimethylcarbamidsäurechlorid synthetisiert. Reaktionen, bei denen die Hydroxyfunktion, ein Carbonyl- oder ein Anhydrid-Sauerstoffatom gegen Halogen auszutauschen sind, lassen sich häufig mit Trichlormethylisocyaniddichlorid besser als mit Thionylchlorid, Phosphorpentachlorid usw. ausführen. Die Verbindung kann oft anstelle der üblichen wasserabspaltenden Mittel Verwendung finden.

Trichlormethylisocyaniddichlorid ist ein interessanter Baustein für Heterocyclen-Synthesen; das Strukturelement $\text{Cl}-\text{C}=\text{N}=\text{C}-\text{Cl}$ bleibt bei der Bildung von s-Triazinen, 1,2,4-Triazolen, 2,4,6-Trichlorpyrimidinen, 2,4-Dichlorchinazolen und 1,2,4-Oxadiazolen erhalten.

[*] Dr. K. Findeisen
Farbenfabriken Bayer AG
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen

Über die Existenz von 3-Brom-L-tyrosin im Blutserum

Von Günter Firnau (Vortr.) und Klaus Fritze^[*]

Der analytische Nachweis von Brom in den Serumproteinen des Blutes^[1-3] warf die Frage auf, in welcher Form Brom gebunden ist. Wir zeigten mit ^{82}Br als Tracer, daß Brom in vivo an die Serumproteine gebunden wird. ^{82}Br wurde als KBr (7.5 mg, 40 mCi) in Kaninchen injiziert. Nach 24 Std. wurde das Blutserum gewonnen. Zu dieser Zeit waren ca. 0.5% der applizierten Brommenge an die Serumproteine gebunden. Die Anwendung mehrerer Trennverfahren (Elektrophorese, Bromidaustausch und Denaturierung mit anschließender Entsalzung durch Gelfiltration) zeigte, daß ein Drittel des Serumproteinbroms „locker“ als Bromid gebunden ist, dagegen zwei Drittel „fest“ gebunden sind. Zur Aufklärung des Bindungscharakters dieses „fest“ gebundenen Broms wurden die Serumproteine völlig hydrolysiert^[4] und die erhaltenen Aminosäuren an einer Dowex-50-X-8-Säule getrennt^[5]. Die isolierte „radioaktive Aminosäure“ hatte die gleichen chromatographischen Eigenschaften wie 3-Brom-L-tyrosin. Es ließ sich kein Brom im Thyroxin nachweisen.

[*] Dr. G. Firnau und Prof. Dr. K. Fritze
McMaster University
Hamilton, Ont. (Canada)

[1] H. Doering, *Biochem. Z.* 296, 53 (1938).

[2] H. Sklavenitis u. D. Comar, IAEA Symposium on Nuclear Activation Techniques in Life Science, paper SM 91/45, 1967.

[3] K. Fritze u. R. Robertson, *J. Radioanalyt. Chem. I*, 463 (1968).

[4] R. L. Hill u. W. R. Schmidt, *J. Biol. Chem.* 237, 389 (1961).

[5] S. Moore u. W. H. Stein, *J. Biol. Chem.* 192, 663 (1951).

Neutronenspektren beim Zerfall einiger Spaltprodukte

Von H. Franz (Vortr.), J.-V. Kratz und G. Herrmann^[*]

Die Spektren der verzögerten Neutronen bei der thermischen Spaltung von ^{235}U wurden mit einem ^3He -Spekto-

[*] Dipl.-Phys. H. Franz, Dipl.-Chem. J.-V. Kratz und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Postfach 3980

meter im Bereich bis etwa 1.5 MeV gemessen. Bereits im ungetrennten Spaltproduktgemisch wurden eine Anzahl von Linien beobachtet, vornehmlich die des 24-s- ^{137}J , 16-s- ^{88}Br und 55-s- ^{87}Br . Wegen ihrer langen Abfallzeit lassen sich einige dieser Linien direkt dem 55-s- ^{87}Br zuordnen.

Durch schnelle chemische Abtrennung wurde Arsen als flüchtiges Hydrid aus dem Spaltproduktgemisch isoliert. Dabei wurden das Neutronenspektrum des verzögerten Neutronenstrahlers 2.05-s- ^{85}As und zusätzlich die γ -Spektren der benachbarten Arsen-Isotope mit einer Ge(Li)-Diode aufgenommen. Im Neutronenspektrum des ^{85}As können im wesentlichen vier deutliche Linien beobachtet werden. Eine im Zerfall der 1455-keV- γ -Linie des Nachbarnuklids 5.4-s- ^{84}As auftretende 2-s-Komponente beweist, daß durch die verzögerte Neutronenemission des ^{85}As auch angeregte Niveaus des ^{84}Se gespeist werden.

Darstellung, spektroskopische und magnetische Untersuchungen bei anorganischen komplexen Aziden

Von Harald P. Fritzer (Vortr.), Karl Torkar und Fritz Lunzer^[*]

Aus Kaliumazid, Cäsiumazid und Übergangsmetallhydriden sowie -carbonaten von Zink, Nickel und Kobalt wurden komplexe Azide in kristalliner Form dargestellt. Analytische Untersuchungen ergaben die Bruttoformeln $\text{K}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$, $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{N}_3)_4$, $\text{K}_4\text{Ni}(\text{N}_3)_6$ und $\text{KCo}(\text{N}_3)_3$. Die Co-Verbindung ist hochexplosiv und muß mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden! Die Verbindungen verpuffen lebhaft in der Flamme und sind teilweise schlagempfindlich.

Die elektronischen diffusen Reflexionsspektren und die magnetischen Suszeptibilitäten wurden mit dem Modell der erweiterten Kristallfeldtheorie analysiert. Das Ziel dieser Untersuchungen, die auch auf andere komplexe Azide ausgedehnt werden, ist die Festlegung der Mikrosymmetrie des Übergangsmetall-Ions im jeweiligen Azidgitter, die Bestimmung von optischen und magnetischen Parametern und unter Heranziehung des Eigenspektrums des N_3^- eine (zunächst qualitative) Charakterisierung kovalenter Anteile der Metallion-Azid-Bindung.

[*] Dr. H. P. Fritzer, Prof. Dr. K. Torkar und F. Lunzer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Hochschule
A-8010 Graz (Österreich), Rechbauerstraße 12

Mößbauer-Effekt-Messungen an Neptuniumverbindungen

Von Klaus Fröhlich (Vortr.), Philipp Gütlich und Cornelius Keller^[*]

Mit dem Mößbauer-Effekt wurde die Oxidationsstufe +7 des Neptuniums in folgenden Verbindungen nachgewiesen: Li_5NpO_6 , $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{NpO}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}_3(\text{NpO}_5)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

[*] Dr. K. Fröhlich und Prof. Dr. P. Gütlich
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4
Prof. Dr. C. Keller
Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums
75 Karlsruhe, Postfach 3640

Im Falle von Li_5NpO_6 wurden Radiolyseeffekte studiert; nach mehrmonatigem Lagern der Verbindung war jedoch keine Zersetzung zu beobachten. Aus den Mößbauer-Messungen geht eindeutig hervor, daß Li_5NpO_6 keine O_h -Symmetrie besitzt, sondern daß das $[\text{NpO}_6]^{5-}$ -Ion vermutlich in z-Richtung gestaucht (Neptunylgruppe) und in der xy-Ebene rhombisch verzerrt ist.

Im Falle des neptunium-haltigen Anions der übrigen untersuchten Verbindungen liegt vermutlich eine tetragonal-bipyramidale Konfiguration mit der Neptunylgruppe in z-Richtung und jeweils zwei *trans*-ständigen Sauerstoff-Atomen und OH-Gruppen in der xy-Ebene vor. Die Neptunylgruppe ist stärker ausgebildet als im Falle des Li_5NpO_6 .

Konformationsanalyse und Kinetik der Konformationsänderungen von Cyclodepsipeptid-Antibiotika

Von Ernst Grell, Frieder Eggers und Theodor Funck (Vortr.)^[*]

An membranaktiven Cyclodepsipeptid-Antibiotika, wie Valinomycin und Enniatin B, lassen sich mit Ultraschall-Relaxationsmessungen Konformationsübergänge in Abhängigkeit von der Polarität des Mediums verfolgen. Die Ergebnisse dieser Messungen ermöglichen Angaben über die Anzahl der jeweils besetzten Konformationszustände und Aussagen über die spezifische Dynamik dieser Systeme. Die Konformationen der einzelnen Zustände können mit spektroskopischen Methoden charakterisiert werden. Die beobachteten Konformationsänderungen beruhen beim Valinomycin auf einer schrittweisen Öffnung einer durch innermolekulare H-Brücken stabilisierten Struktur, während die Konformationsänderungen des Enniatins B auf Solvatisierungseinflüsse zurückzuführen sind. Die Kinetik zeigt in beiden Systemen neben verhältnismäßig schnellen Prozessen (Frequenzbereich 10–100 MHz) langsamere Übergänge, die in engem Zusammenhang mit Konformationsänderungen bei der Komplexbildung mit Ionen stehen.

[*] E. Grell, F. Eggers und Dr. Th. Funck
Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie
34 Göttingen-Nikolausberg

Analyse von Gemischen aus metallischem Nickel und Oxidhydraten des zwei- und höherwertigen Nickels

Von Werner Gann^[*]

Die quantitative Bestimmung des metallischen Nickels und der effektiven Wertigkeit des als Hydroxid oder Oxidhydrat verschiedener Wertigkeitsstufen vorliegenden Nickels in laugefeuchten Proben, die aus positiven Elektroden alkalischer Akkumulatoren stammen, bietet Schwierigkeiten, da höherwertige Ni-Verbindungen selbstzersetzlich sind und es sich zudem nicht um thermodynamisch koexistente Phasen handelt.

[*] Dr. W. Gann
VARTA AG, Forschungs- und Entwicklungszentrum
58 Hagen, Postfach 4280

Unter Berücksichtigung dieser Fakten gelingt es, in Einwagen von ≤ 200 mg nach folgendem Schema auf ± 0.02 Wertigkeitseinheiten genaue Werte der effektiven Wertigkeit zu erhalten und auch die metallische Komponente zu bestimmen:

Reduktion der mit Na_2CO_3 getrockneten und gemörserten Probe mit einem großen Überschuß Arsenat(III)-Lösung, nach Abfiltrieren Umsatz des in äquivalenter Menge entstandenen As(V) mit KJ zu elementarem, photometrisch bestimmtem Jod, Extraktion der im Rückstand enthaltenen Ni-Verbindungen mit verdünnter H_2SO_4 , Auflösen des verbliebenen metallischen Ni in H_2SO_4 , photometrische Bestimmung der Ni-Lösungen als EDTA-Komplex. Die elektrochemische Kontrolle ergab gute Übereinstimmung der Werte.

Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Fruchtpulvern mit einer neuartigen, automatisch arbeitenden Apparatur

Von Heinrich Drexler und Karlheinz Gierschner (Vortr.)^[*]

Für die Beurteilung von Fruchtpulvern und anderen Trockenlebensmitteln ist die Bestimmung ihrer Sorptionsisothermen von Bedeutung. Die meisten Methoden zur Festlegung von Sorptionsisothermen erfordern einen hohen Zeitaufwand, was einen Verderb der Proben und damit eine Unbrauchbarkeit des Ergebnisses zur Folge haben kann. Oft können nur wenige Punkte der Sorptionsisothermen bestimmt werden, wodurch eine genaue Festlegung des Kurvenverlaufes nicht möglich ist.

Bei Arbeiten über Fruchtpulver entwickelten wir eine Methode zur automatischen Aufnahme von Sorptionsisothermen. Mit einer speziellen Schaltung wird hierbei der Dampfdruck (die relative Luftfeuchtigkeit) im Sorptionsraum immer dann verändert, wenn das Gewicht der Probe über einen bestimmten Zeitraum konstant bleibt. Mit dieser Apparatur ist es möglich, in einem großen Temperaturbereich beliebig viele Punkte einer Sorptionsisotherme innerhalb von 2–3 Tagen aufzunehmen.

[*] Dipl.-Ing. H. Drexler und Doz. Dr. K. Gierschner
Abteilung Gemüse- und Fruchttechnologie der
Universität Hohenheim
7 Stuttgart-Hohenheim, Postfach 106

Zur Struktur des Ferrocenylmethyl-Kations^[1]

Von Rolf Gleiter (Vortr.) und Rolf Seeger^[*]

Ferrocenylmethyl-Kationen (1) können als stabile Salze isoliert werden. Ihre besondere Stabilität wurde entweder durch eine Konjugation mit dem π -System (2) oder durch Metallbeteiligung (3) erklärt^[2]. Mit einem iterativen Extended-Hückel-Verfahren (S. C. C.) wurde die Geometrie von (1) variiert, bis ein Zustand minimaler Energie erreicht wurde. Bei der erhaltenen Struktur (4) sind alle Fe—C-Überlappungspopulationen etwa gleich. Diese Struktur entsteht in erster Näherung durch eine Wechsel-

[*] Dr. R. Gleiter und R. Seeger
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)