

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-bipyramidal 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 .

Unter Berücksichtigung dieser Fakten gelingt es, in Einwagen von $\leq 200 \text{ mg}$ 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 bestimmbarer 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.

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

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 Früchtetechnologie der
Universität Hohenheim
7 Stuttgart-Hohenheim, Postfach 106

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 laugefeuerten Proben, die aus positiven Elektroden alkalischer Akkumulatoren stammen, bietet Schwierigkeiten, da höherwertige Ni-Verbindungen selbstzerstreichend sind und es sich zudem nicht um thermodynamisch koexistente Phasen handelt.

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

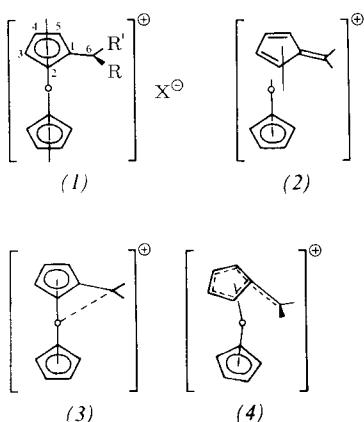
Zur Struktur des Ferrocenylmethyl-Kations^[1]

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)

wirkung des besetzten $3d_{x^2}$ -Orbitals des Eisens mit dem leeren π^* -Orbital des Fulven-Teils.



[1] R. Gleiter u. R. Seeger, Helv. Chim. Acta 54, 1217 (1971).

[2] M. Cais, Record Chem. Progr. 27, 177 (1966); dort weitere Lit.

Kinetik und Mechanismus der selektiven Bindung von Ionen durch Cyclodepsipeptid-Antibiotika

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

Die an Membranen in Gegenwart von Cyclodepsipeptid-Antibiotika, wie Valinomycin und Enniatin B, beobachtete Selektivität des Alkalimetallionen-Transports kommt in den in homogener Lösung bestimmten Komplexbildungskonstanten dieser Antibiotika mit den entsprechenden Ionen zum Ausdruck.

Die thermodynamischen Daten der Komplexe wurden in Methanol bestimmt. Die ausgeprägte, vom gebundenen Ion abhängige Stabilität der Komplexe kann mit der durch spektroskopische Methoden ermittelten Konformation des Liganden korreliert werden. Kinetische Untersuchungen mit Relaxationsmethoden erlaubten die Aufklärung der Reaktionsmechanismen. Aus der Übereinstimmung der Geschwindigkeiten der Komplexbildung und der langsamsten Konformationsänderung von Valinomycin in Methanol folgt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Komplexbildung in einer Konformationsänderung des Liganden während des schrittweisen Solvat-Substitutionsprozesses am Kation besteht. Unterschiede in den kinetischen Daten der Komplexbildung mit verschiedenen Alkalimetallionen ermöglichen eine Deutung des Mechanismus der Ionenselektivität.

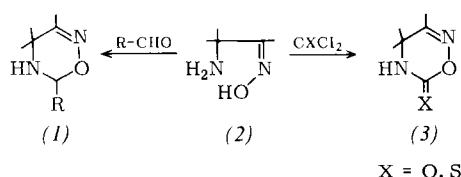
[*] Dr. Th. Funck, F. Eggers und E. Grell
Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie
34 Göttingen-Nikolausberg

Die Synthese von Heterocyclen aus syn- und anti- α -Amino-oximen

Von Horst Gnichtel^[*]

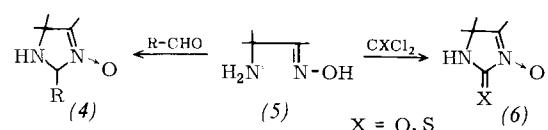
An syn- und anti- α -Amino-oximen wurden durch Umsetzungen an der Aminogruppe elektrophile Gruppierungen als Zwischenstufen erhalten, die mit dem Hydroxy-Sauerstoff einer syn-Oximgruppe 1,2,5-Oxadiazin-Derivate und mit dem Oxim-Stickstoff einer anti-Oximgruppe Imidazolin-N-oxide bilden.

Mit aliphatischen Aldehyden entstehen aus syn- α -Amino-oximen (2) 5,6-Dihydro-4H-oxadiazine (1) und mit Phosgen und Thiophosgen 6-Oxo- bzw. 6-Thioxo-5,6-dihydro-



4H-oxadiazine (3), deren Struktur aus den spektroskopischen Daten und durch chemische Umsetzungen gesichert wurde.

Mit anti- α -Amino-oximen (5) wurden mit Aldehyden Imidazol-3-in-3-oxide (4) und mit Phosgen und Thiophosgen die 2-Oxo- bzw. 2-Thioxo-Derivate (6) erhalten.



Durch 1,3-dipolare Addition und aus den spektroskopischen Eigenschaften wurde die Nitronstruktur bewiesen.

[*] Prof. Dr. H. Gnichtel
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63/67

Versuche zur Halogenierung von 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan

Von Karl Griesbaum (Vortr.), Mahmud El Borai und Yingli Chu^[*]

Ziel dieser Untersuchungen war die Darstellung von 1,3-Dibrom-2,4-dichlor-1,3-dimethylcyclobutan durch selektive Chlorierung der aus Allen und/oder Methylacetylen und HBr leicht zugänglichen Titelverbindung. Die Chlorierung mit Chlor oder mit tert.-Butylhypochlorit lieferte jedoch Monochloride (1,2-Dibrom-3-chlor-1,3-dimethylcyclobutane), in welchen der eintretende Chlorsubstituent den Platz eines der im Substrat schon vorhandenen Bromatome einnahm und das Bromatom an eine der zuvor unsubstituierten Methylengruppen trat. Die Wanderung des Bromsubstituenten war begleitet von einer weitgehenden Inversion am tertiären C-Atom, an welchem der Austausch von Chlor gegen Brom stattfand.

Die Strukturen der erhaltenen stereoisomeren Monochloride – insbesondere die Position des Chlorsubstituenten im Molekül – wurden in unabhängigen Synthesen durch Bromaddition an 1-Chlor-1,3-dimethylcyclobuten bewiesen. Der stereochemische Befund bei der Chlorierungsreaktion deutet auf einen synchronen Ablauf – möglicherweise über Brückenradikale – hin.

Die Bromierung der Titelverbindung mit Brom verlief ebenfalls mit einer teilweisen, jedoch deutlich geringeren Inversion an einem der tertiären C-Atome ab und lieferte zwei isomere 1,2,3-Tribrom-1,3-dimethylcyclobutane.

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Griesbaum, M. El Borai und Y. Chu
Engler-Bunte-Institut der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12