

## Zur Synthese und Chemie des *N*-Chlorcarbonylisocyanats

Von Hermann Hagemann<sup>[\*]</sup>

CICONCO (farblose Flüssigkeit,  $K_p = 64^\circ\text{C}$ ) wird durch partielle Verseifung des Additionsprodukts aus Phosgen und Chlorcyan, *N*-Chlorcarbonylisocyanidchlorid, mit einer Ausbeute von 90% hergestellt.

Aus diesem einfachen und sehr reaktiven Vertreter der Iminodicarbonsäurechemie lassen sich viele Derivate dieser Reihe leicht herstellen. Sowohl die Säurechlorid- als auch die Isocyanatgruppe sind im Ergebnis selektiven Umsetzungen zugänglich. Das eröffnet unter anderem einen präparativ einfachen Weg zur Herstellung von Isocyanaten aus Alkoholen, Phenolen, Thiolen und Thiophenolen.

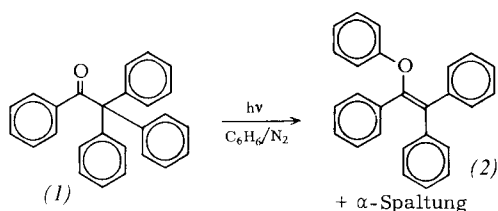
Die Kombination der beiden funktionellen Gruppen und ihre eigenartige Symmetrie, die z. B. im HCl-Addukt deutlich wird, befähigen *N*-Chlorcarbonylisocyanat außerdem in besonderer Weise, unter milden Bedingungen Cyclisierungsreaktionen einzugehen.

[\*] Dr. H. Hagemann  
Farbenfabriken Bayer AG, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
509 Leverkusen

## Sigmatrope 1,3-Phenylverschiebung in photoangeregten Phenyltritylketonen

Von H.-G. Heine<sup>[\*]</sup>

Phenyltritylketon (1) unterliegt bei Belichtung in Lösung (Philips HPK 125 W,  $\lambda > 300\text{ nm}$ ) einer neuartigen Photoisomerisierung, bei der in einer Phenylverschiebung der Enolphenyläther (2) gebildet wird. In untergeordnetem Maße tritt  $\alpha$ -Spaltung ein. In Gegenwart von Triplett-Quenchern (z. B. Piperylen) beobachtet man nur die Isomerisierung (1)  $\rightarrow$  (2).



Wie sich an substituierten Derivaten von (1) zeigen läßt, verläuft die Photoisomerisierung unter Erhalt der Substituentenanordnung im wandernden Phenylrest als 1,3- ( $\text{C}_{\text{sp}^3} \rightarrow 0$ )- und nicht als auch denkbare zweifache 1,2-Phenylverschiebung. Die Photoisomerisierung wird im Einklang mit den Auswahlregeln für sigmatrope Reaktionen als ein synchron verlaufender Prozeß formuliert.

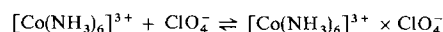
[\*] Dr. H.-G. Heine  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der  
Farbenfabriken Bayer AG  
415 Krefeld-Uerdingen

## Ionenpaarbildung – Fehlerquelle bei der Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten in wäßriger Lösung

Von Ludwig Heck<sup>[\*]</sup>

Spektrophotometrische Untersuchungen und Löslichkeitsbestimmungen an Hexamminkobalt(III)-Salzen haben er-

geben, daß das Perchlorat-Ion, wie alle einwertigen Anionen, schon in verdünnter wäßriger Lösung Ionenpaare bilden kann:



Durch rasche Fällung von Hexamminplatin(IV)-chlorid, -carbonat oder -sulfat aus Hexamminplatin(IV)-perchloratlösungen lassen sich bis zu 40 Mol-% Perchlorat-Ionenpaare mitfällen.

Ein Zusatz von Perchlorat bei der Bestimmung des Gleichgewichts im System Hexamminkobalt(III)-Ion-Chlorid beeinflusst die Konstante merklich, auch wenn die Ionenstärke streng konstant gehalten wird. So finden widersprüchliche Literaturangaben eine einfache Deutung.

Die Säurestärke des Hexamminplatin(IV)-Komplexes wird durch Ionenpaarbildung verringert, weil Perchlorat das vierfach geladene Säureion in stärkerem Ausmaß aus dem Gleichgewicht entfernt als die korrespondierende Base Amidopentamminplatin(IV)-Ion.

## Ein Beitrag zur Untersuchung fossiler Aminosäuren und Peptide aus Schwarzschiefern

Von Wolfgang Heller<sup>[\*]</sup>

Als Untersuchungsmaterial wurden Proben aus den oberdevonischen Schwarzschiefern von Meschede, den bituminösen Schiefern der Trias vom Monte San Giorgio (Tessin, Schweiz) und den Posidonienschiefern (Lias epsilon) Schwabens entnommen. Das Material wurde analysenfein gemahlen und anschließend nach einem neuartigen Verfahren schonend aufgearbeitet. Die so gewonnenen Extrakte wurden auf freie Aminosäuren und Peptide untersucht.

Bei der Aufarbeitung einer Vielzahl von Proben sowohl vom Monte San Giorgio als auch aus den Posidonienschiefern Schwabens auf Eiweißabbauprodukte wurde festgestellt, daß in ein und derselben Zone der Gehalt an Aminosäuren oft sehr stark schwankt, auch wenn die Entnahmestellen nur 50 cm voneinander entfernt sind. Besonders im Bereich von Ammonitengehäusen mit Wohnkammererhaltung oder von Saurierskeletten, speziell von solchen mit Hauterhaltung, tritt stets eine erhebliche Anreicherung von Aminosäuren auf. Daraus wird ersichtlich, daß es sich bei diesen Aminosäuren um Abbauprodukte von tierischem Eiweiß handelt.

Im Bereich der Ammonitengehäuse mit Wohnkammererhaltung und der Saurierskelette wurden die Aminosäuren analog ihren  $R_f$ -Werten aufgetrennt angetroffen. Die Tonminerale wirkten hier während des Eiweißabbaus als natürliches System der Verteilungschromatographie. Ferner steht die Auswanderung der Aminosäuren in engem Zusammenhang mit dem Gehalt des Sediments an organischer Substanz.

Wir konnten bisher 14 freie Aminosäuren und in den bituminösen Schiefern vom Monte San Giorgio sowie den Posidonienschiefern drei Tripeptide nachweisen. Die Schwarzschiefer von Meschede enthalten nach den bisher vorliegenden Ergebnissen nur freie Aminosäuren.

[\*] Prof. Dr. W. Heller  
Chirurgische Universitätsklinik, Laboratorium  
74 Tübingen, Calwer Straße 7