

- [44] R. S. Asquith, M. S. Otterburn, J. H. Buchanan, M. Cole, J. C. Fletcher u. K. L. Gardner, *Biochim. Biophys. Acta* 207, 342 (1970).
 [45] R. S. Asquith, M. S. Otterburn u. K. L. Gardner, *Experientia* 27, 1388 (1971).
 [46] B. Milligan, L. A. Holt u. J. B. Caldwell, *Appl. Polym. Symp.* 18, 113 (1971).
 [47] H. W. H. Harding u. G. E. Rodgers, *Biochim. Biophys. Acta* 257, 37 (1972).
 [48] A. G. Loewy, S. S. Matasis u. M. Showe, *Fed. Proc.* 30 (Part 2), 1299 (1971).
 [49] R. S. Asquith u. M. S. Otterburn, *Appl. Polym. Symp.* 18, 277 (1971).

- [50] M. S. Otterburn, Ph. D. Thesis, University of Bradford (England) 1970.
 [51] H. Zahn, *Paletten* 42, 29 (1973).
 [52] R. S. Asquith, M. S. Otterburn u. J. A. Swift, *J. Text. Inst.* 63, 544 (1972).
 [53] K. J. Carpenter, *Nutr. Soc. Eng. and Scot.* 17, 91 (1958).
 [54] C. H. Lea u. R. S. Hannah, *Biochim. Biophys. Acta* 4, 1950 (1950).
 [55] K. M. Henry u. S. K. Kon, *Biochim. Biophys. Acta* 5, 455 (1950).
 [56] R. S. Asquith u. M. S. Otterburn, *J. Text. Inst.* 60, 208 (1969).
 [57] P. E. Waible u. K. J. Carpenter, *Brit. J. Nutr.* 27, 509 (1972).
 [58] R. S. Asquith, M. S. Otterburn, W. J. Sinclair, K. J. Carpenter u. R. Hurrell, unveröffentlichte Ergebnisse.

ZUSCHRIFTEN

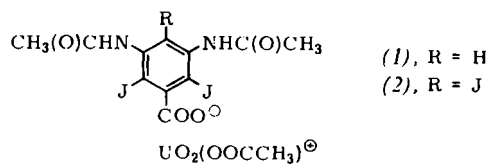
Strukturanalyse durch direkte Beobachtung von Atomen mit Dunkelfeld-Transmissionselektronenmikroskopie^[**]

Von Robert F. Whiting, F. Peter Ottensmeyer und Frederick C. Nachod^[*]

Die optimale Methode zur Bestimmung der Struktur chemischer Verbindungen wäre natürlich die direkte Sichtbarmachung der Atome. Die zur genauen Wiedergabe der Atompositionen in einem Molekül geeignete Technik der Röntgen-Strukturanalyse erscheint für Routineuntersuchungen zu aufwendig. Die üblichen chemischen sowie spektrometrischen Verfahren – obwohl hochentwickelt – sind im Prinzip indirekt, ihre Ergebnisse daher nicht immer zweifelsfrei.

In den letzten Jahren ist es gelungen, einzelne Schweratome elektronenmikroskopisch abzubilden^[1]. So konnten z. B. in unserem Laboratorium Atome der Ordnungszahl 46 (Pd) bis 92 (U) an einer Reihe von Verbindungen im Dunkelfeld-Elektronenmikroskop betrachtet werden^[2]. Das Auflösungsvermögen des Geräts (besser als 3 Å!) erreicht die Abstände der größeren Atome in einem Molekül, was uns bewog, nun auch der Möglichkeit zur Strukturaufklärung entsprechender Verbindungen nachzugehen. Im folgenden berichten wir über die Anwendung hochauflösender Dunkelfeld-Elektronenmikroskopie zur Bestätigung der Struktur eines Dijodbenzoesäure-Derivats.

Auf der Suche nach Kontrastmitteln für die Urographie, synthetisierten Larson et al.^[3] eine 3,5-Bis(acetamido)dijodbenzoesäure, der sie aufgrund chemischer Analogie die Struktur des



2,6-Dijod-Isomers zuordneten; andere Daten, z. B. NMR-Befunde, waren nicht eindeutig.

[*] R. F. Whiting und Dr. F. P. Ottensmeyer
 Department of Medical Biophysics
 University of Toronto
 Toronto M4X 1K9, 500 Sherbourne Street (Canada)
 Dr. F. C. Nachod
 Sterling-Winthrop Research Institute
 Rensselaer, New York 12144 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Medical Research Council of Canada, Grant MA-3763, unterstützt.

Für die elektronenmikroskopische Untersuchung haben wir diese Säure sowie, zum Vergleich, 3,5-Bis(acetamido)-2,4,6-trijodbenzoesäure zum „Anfärben“ der Carboxy-Gruppe in die Acetatouranyl(vi)-Salze (1) bzw. (2) überführt [12 h Rühren mit 0,05 N Uranylacetat in 0,05 N HCl (pH = 3,5), Filtration (0,22 µm Porenöffnung)].

Die Salzlösungen wurden auf einem vorbehandelten 10–20 Å dicken Kohlenstoff-Film in das Dunkelfeld-Elektronenmikroskop (Philips EM 300; 80 kV, Vergrößerung $10^5 \times$)^[2] gebracht. Die Aufnahmen von (1) und (2) (Abb. 1) zeigen die relative Position der Jodatome (hellere Flecke) gegenüber dem Uranatom (dunkler Fleck). Nur die schweren Atome sind beobachtbar; die geringe Elektronenstreuung der leichten Atome wie Kohlenstoff verschwindet im „Rauschen“ des Untergrundes. Die in solchen Bildern allgemein auftretenden kleinen Geometrieunterschiede sind wahrscheinlich auf leichte Verschiebungen der Atome unter der Einwirkung des intensiven Elektronenbombardements während der „Belichtungszeit“ zurückzuführen. Jedoch bleiben Anzahl, Anordnung und Abstände der Flecken in völliger Übereinstimmung mit der zugrundeliegenden Molekülstruktur (vgl. insbesondere Abb. 1b).

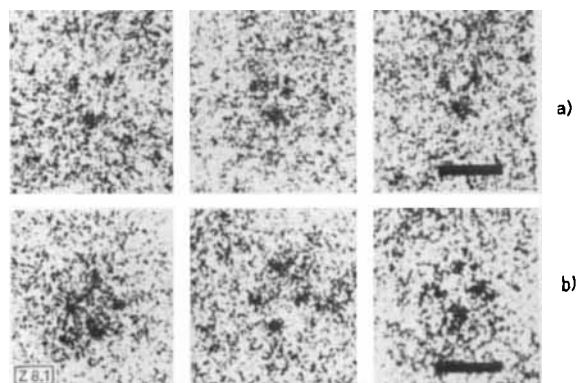


Abb. 1. Dunkelfeld-elektronenmikroskopische Aufnahmen von uranymarkierter a) 3,5-Bis(acetamido)-2,6-dijodbenzoesäure (1) und b) 3,5-Bis(acetamido)-2,4,6-trijodbenzoesäure (2). In jedem Bild sind nur die zwei bzw. drei Jodatome sowie das Uranatom (unten) sichtbar. Die Balken (rechts) repräsentieren 10 Å.

Wie dieses Beispiel demonstrieren soll, ermöglicht die Dunkelfeld-Elektronenmikroskopie, Strukturprobleme in vielen Fällen eindeutig und rasch (innerhalb eines halben Tages!) zu klären. Die Anwendbarkeit dieser einfachen Methode ist zur Zeit noch auf Verbindungen beschränkt, die schwere Atome zur Positionsmarkierung enthalten. Unter Verwendung solcher Markierungsatome können jedoch sogar schon so leichte

Atome wie Schwefel durch Signalüberlagerung vieler Bilder sichtbar gemacht werden^[4].

Eingegangen am 23. Januar 1974 [Z 8]

[1] R. M. Henkelman u. F. P. Ottensmeyer, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 68, 3000 (1971); H. Hashimoto, A. Kumao, K. Hino, H. Yutsumoto u. A. Ono, Jap. J. Appl. Phys. 10, 1115 (1971); H. Formanek, M. Müller, M. H. Hahn u. T. Koller, Naturwissenschaften 58, 339 (1971); A. V. Crewe, J. Wall u. J. Langmore, Science 168, 1338 (1970).

[2] R. F. Whiting u. F. P. Ottensmeyer, J. Mol. Biol. 67, 173 (1972).

[3] A. A. Larson, C. Moore, J. Sprague, B. Cloke, J. Moss u. J. O. Hoppe, J. Amer. Chem. Soc. 78, 3210 (1956).

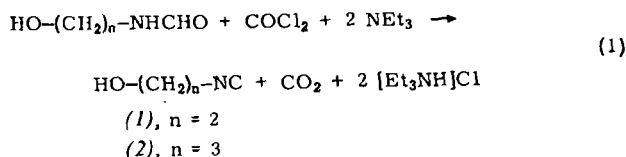
[4] F. P. Ottensmeyer, E. E. Schmidt u. A. J. Olbrecht, Science 179, 175 (1973); F. P. Ottensmeyer, E. E. Schmidt, T. Jack u. J. Powell, J. Ultrastruct. Res. 40, 546 (1972).

Reaktionsweisen von 2- und 3-Hydroxyalkylisocyaniden mit Metallverbindungen; Oxazolidin- und Perhydrooxazin-ylidenkomplexe von Palladium, Platin und Gold^[**]

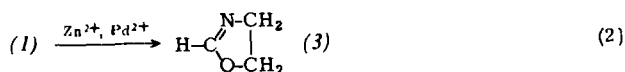
Von Klaus Bartel und Wolf Peter Fehlhammer^[*]

Isocyanide werden durch Koordination an ein Metallzentrum im allgemeinen stabilisiert. Wir haben gefunden, daß umgekehrt an sich stabile Isocyanide mit OH-Gruppen in 2- oder 3-Position im Kontakt mit Metall-Ionen aktiviert werden und zu N,O-Heterocyclen isomerisieren.

2-Hydroxyäthylisocyanid (1) [$K_p = 54\text{--}55.5^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr] und 3-Hydroxypropylisocyanid (2) [$K_p = 48\text{--}50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr] sind aus den entsprechenden Formamiden mit Phosgen als wasserentziehendem Mittel nach Gl. (1) gut zugänglich (Molverhältnis 1:1). Mit überschüssigem Phosgen bilden sich hingegen die kristallinen Bis(isocyanalkyl)carbonate^[1].



Bereits nach Zugabe weniger Körnchen ZnSO_4 oder PdCl_2 zu (1) setzt eine lebhaft exotherme Reaktion ein, die quantitativ zu 2-Oxazolin (3) führt.



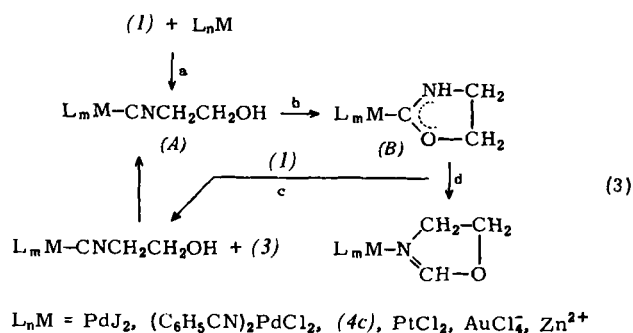
Die vollständige Cyclisierung von (2) zum 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazin erfordert mehrtägiges Erwärmen (60°C)^[2].

Das Reaktionsschema [Gl. (3)] für die katalytische Isomerisierung von (1) wird durch Isolierung und Charakterisierung der Isocyanid- und Carben-Zwischenstufen (A) bzw. (B) gestützt.

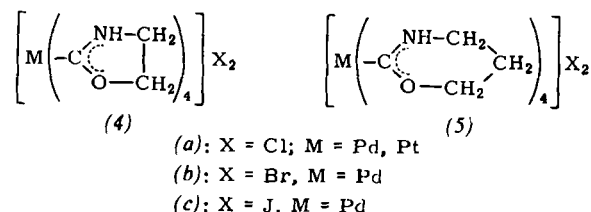
Bei stöchiometrischem Verhältnis $L_n\text{M}$ /Isocyanid und geeigneter Metall-Komplexkomponente $L_n\text{M}$ gelingt es, die Reaktionsfolge auf Stufe (A) oder (B) anzuhalten, was mit katalytischen Mengen an Metallsalz infolge des Substitutionsschritts c nicht möglich ist. Bei der Umsetzung der Carbonylverbindungen $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ sowie $\text{C}_4\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ mit (1) oder (2) entstehen so ausschließlich stabile „offenkettige“ Isocyanid-Komplexe vom Typ (A): $(\text{OC})_5\text{M}-\text{CN}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}; n = 2, 3$) bzw. $(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$.

[*] Dr. W. P. Fehlhammer und Dipl.-Chem. K. Bartel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[**] Metallkomplexe mit mehrfunktionellen Isocyaniden, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



Hingegen sind Komplexe vom Typ (A) mit $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}$ oder Pt^{II} extrem instabil und isomerisieren sofort zu Oxazolidin-2-ylidenkomplexen (4) des Typs (B). Lediglich eine Gelbfärbung der Methylenchloridphase, die bei der Umsetzung von darin suspendiertem PdJ_2 mit (1) kurzzeitig auftritt, zeigt an, daß Stufe (A) überhaupt durchlaufen wird. Im Falle des deutlich weniger reaktiven (2) erweist sich diese Zwischenstufe als langlebig genug, um IR-spektroskopisch untersucht zu werden: die intensive Absorption bei 2240 cm^{-1} ist zweifellos einer komplexgebundenen Isocyanid-Spezies $\{\text{Pd}^{\text{II}}-\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\}$ zuzuordnen, die neben freiem (2) $[\nu(\text{NC}): 2150 \text{ sst}, 2167 \text{ Sch cm}^{-1}]$ vorliegt. Ein hoher $\Delta\nu$ - (bzw. ν -)Wert, wie er direkt dem Spektrum zu entnehmen ist, korreliert demnach auch hier mit einer hohen Reaktivität des Isocyanid-Liganden gegenüber dem nucleophilen Partner^[3].



Neben ihrer starken Bildungstendenz – die intermolekulare Addition von Alkoholen an (koordinierte) Isocyanide gelang in wenigen Fällen und dann nur unter vergleichsweise energiereichen Reaktionsbedingungen^[4, 5] – fällt die außerordentliche Stabilität der salzartigen Komplexe (4) und (5) – Zersetzung erst oberhalb 160°C – auf. Aus ihren wäßrigen Lösungen werden mit $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ acetonlösliche Tetraphenylborate gefällt. Beim Einwirken einer wäßrig-acetonischen Lösung von (4c) auf PdJ_2 entstehen orangefarbene Kristalle von $[\text{Pd}(\text{oxazolidin-2-yliden})_4][\text{PdJ}_4]$.

$\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ in Methanol oder Wasser ergibt mit (1) oder (2) augenblicklich schwerlösliche, gelbe Gold(III)-Carbenkomplexe (6), die von überschüssigem Isocyanid langsam zu den Gold(I)-Komplexen (7) und (8) reduziert werden.

