

strukturen mit Stickstoff als Elektronendonator und Sauerstoff als Elektronenacceptor zurückgeführt wird. – Die Strukturen der Benzoylierungsprodukte [1] des 4-Chlor-5-anilino-1.2-dithiacyclopenten-3-ons werden durch die Dipolmomente bestätigt.

[1] F. Boberg, Liebigs Ann. Chem. 681, 178 (1965).

4

### Mikrowellenspektrum und Struktur des $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ [1]

H. K. Bodenseh, R. Gegenheimer, J. Mennicke und W. Zeil, Kiel

Es wurden Rotationsübergänge folgender Verbindungen gemessen (Isotope in natürlicher Häufigkeit):

$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{37}\text{Cl}$ ,  
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv^{13}\text{C}-^{35}\text{Cl}$ ;  $(\text{CH}_3)_3^{13}\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$  und  
 $(\text{CH}_3)_2(^{13}\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$ .

Linien von  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-^{13}\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$  sind nur 0,2–0,5 MHz von den  $^{12}\text{C}$ -Linien der Verbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{37}\text{Cl}$  entfernt, da das entsprechende C-Atom sehr nahe am Molekülschwerpunkt liegt. Sie konnten daher nicht gefunden werden. Infolge zahlreicher angeregter Schwingungsfreiheitsgrade ist jeder Rotationsübergang sehr linienreich. Die dem Schwingungsgrundzustand entsprechende Absorptionslinie wurde durch Intensitätsvergleich bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Aus den gemessenen Rotationskonstanten lassen sich folgende Abstände direkt errechnen:

$$r_{\text{C}-\text{Cl}} = 1,638 \text{ \AA}; r_{\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}} = 2,671 \text{ \AA}.$$

Selbst unter Annahme eines kurzen Dreifachbindungsabstandes von 1,205 Å ergibt sich für die Länge der  $\text{sp}^3\text{-sp}$ -Einfachbindung nur ein Wert von 1,466 Å. Das sind rund 0,03 Å weniger als in den analogen Verbindungen tert.-Butylacetylen und tert.-Butylcyanid [2]. Über die Lage der Methyl-C-Atome können keine genauen Angaben gemacht werden, da die Linien der Übergänge mit  $K_{-1} = 0$  und  $K_{-1} \geq 2$  des asymmetrischen Moleküls  $(\text{CH}_3)_2(^{13}\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$  eine unauflösbare Gruppe bilden und von den beiden Linien mit  $K_{-1} = 1$  die höherfrequente von Linien angeregter Schwingungsfreiheitsgrade der erwähnten Gruppe verdeckt wird, die niederfrequente aber wegen ihrer geringen Intensität nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

[1] Frühere Arbeiten: W. Zeil et al.: Z. Naturforsch. 15a, 1011 (1960).

[2] L. Nugent, D. Mann u. D. Lide: J. chem. Physics 36, 965 (1962).

5

### Alkalithioferrate(III)

W. Bronger, Münster

$\text{RbFeS}_2$  und  $\text{CsFeS}_2$  [1] wurden erstmals hergestellt nach einem von der Darstellung des  $\text{KFeS}_2$  her bekannten Verfahren [2] durch Umsetzung von Eisenpulver mit Schwefel und Rubidium- bzw. Cäsiumcarbonat bei 800 °C in einer Stickstoffatmosphäre und anschließender Reinigung mit Wasser.  $\text{NaFeS}_2$  konnte so nicht rein erhalten werden, wohl aber durch Reaktion von Eisenpulver mit  $\text{Na}_2\text{S}_2$  und Schwefel bei 800 °C unter Stickstoff. Die Verbindungen fallen als gut ausgebildete nadelförmige, metallisch glänzende Kristalle an; sie waren analysenrein.

Röntgenuntersuchen an Einkristallen zeigten für  $\text{RbFeS}_2$  eine dem  $\text{KFeS}_2$  [3] isotype Struktur (Raumgruppe:  $\text{C}_{2h}^6-\text{C2/c}$ ; Gitterkonstanten:  $a = 7,22 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,42 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112,0^\circ$ ). Für  $\text{CsFeS}_2$  wurde ein bisher unbekannter rhombischer Strukturtyp gefunden (Raumgruppe:  $\text{D}_{2h}^{25}-\text{Immm}$ ; Gitterkonstanten:  $a = 7,13 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,92 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,42 \text{ \AA}$ ).

In den bisher bekannten Alkali-thioferraten(III) sind die Fe-Teilchen tetraedisch von den S-Teilchen umgeben. Die Tetraeder sind immer über Kanten verknüpft, wobei relativ kurze Fe–Fe-Abstände auftreten. Die Alkalimetall-Teilchen haben im  $\text{KFeS}_2$ -Typ die Koordinationszahl 8 gegenüber Schwefel, im  $\text{CsFeS}_2$  die Koordinationszahl 10.

$\text{KFeS}_2$ ,  $\text{RbFeS}_2$  und  $\text{CsFeS}_2$  haben zwischen 90 und 700 °K einen schwachen, weitgehend temperaturunabhängigen Paramagnetismus, was auf starke Fe–Fe-Wechselwirkungen hindeutet. Mischkristalle der Zusammensetzung  $\text{K}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)\text{S}_2$  mit  $x < 0,08$  zeigen einen Übergang zum normalen Paramagnetismus, die Fe–Fe-Wechselwirkungen sind gestört.

[1] W. Bronger, Naturwissenschaften 7, 158 (1965).

[2] K. Preis, J. prakt. Chem. 107, 12 (1869); R. Schneider, ibid. 108, 16 (1869).

[3] J. W. Boon u. C. H. McGillary, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 61, 910 (1942).

6

### Quantitative Trennung von RNS- und DNS-Bausteinen an Kationenaustauschern

E. W. Busch und N. Takriti, Hamburg

Wir benutzten bei allen Versuchen den Kationenaustauscher Dowex 50 W, X 4 (bis 400 mesh,  $\text{Na}^+$ -Form). Auf einer 60 cm langen Säule (Durchmesser 1 cm) konnten Ribomononucleotide mit Ausnahme von Thymidin- und Uridinmonophosphat von Desoxyribomononucleotiden getrennt werden. Mit einer  $10^{-3} \text{ N}$  HCl-Lösung und  $10^{-2} \text{ M}$  NaCl oder mit einem Ammoniumformiat-Puffer ( $\text{pH} = 3,0$ ;  $0,05 \text{ M}$   $\text{NH}_3$ ) wurden die Nucleotide in der Reihenfolge Thymidin-, Guanosin-, Desoxyguanosin-, Cytidin-, Desoxycytidin-, Adenosin- und Desoxyadenosin-monophosphat eluiert. Auffallend war das geringe Elutionsvolumen (im Durchschnitt etwa 15 ml) der einzelnen Substanzen. Ein kleiner Teil (etwa 10 % der aufgetragenen Menge) der Purinderivate des Desoxyribosephosphats hydrolysierte bei Zimmertemperatur an der Säule. Für quantitative Bestimmungen mußte die Säule daher auf 10 °C gekühlt werden.

Mit einer 20 cm langen Säule gelang es, die Basen Thymin, Hypoxanthin, Guanin, Cytosin, Methylcytosin, Adenin und 6-Methylaminopurin mit einem Ammoniumformiat-Puffer ( $\text{pH} = 3,5$ ;  $0,006 \text{ M}$   $\text{NH}_3$ ) und  $0,35 \text{ M}$  NaCl zu trennen. Das Verfahren eignet sich gut für quantitative Bestimmungen der Basen in Säurehydrolysaten der DNS aus Säugetierorganen, im Gegensatz zur Methode von Cohn, die mit 2 N HCl als Elutionsmittel arbeitet.

Die entsprechenden Nucleoside lassen sich mit der gleichen Anordnung trennen. Lediglich der Ammoniumformiat-Puffer hat einen niedrigeren pH-Wert von 3,1.

Eine Mischung von Basen und Nucleosiden konnte an einer 50 cm langen Säule getrennt werden. Die einzelnen Substanzen erschienen in der Reihenfolge: Uridin, Thymin, Hypoxanthin, Guanosin, Cytidin und Guanin (zusammen), Adenosin, Cytosin, Methylcytosin, Adenin. Das Elutionsmittel bestand aus einem Ammoniumformiat-Puffer ( $\text{pH} = 3,5$ ;  $0,06 \text{ M}$   $\text{NH}_3$ ) und  $0,35 \text{ M}$  NaCl. Cytidin und Guanin, die in einer Fraktion erscheinen, können photometrisch durch Messung bei zwei Wellenlängen unterschieden werden.

7

### Über die Darstellung von Diffusionsgrößen durch Parameter des Schmelzpunktes

G. Döge, Braunschweig

Die Temperaturabhängigkeit von Selbstdiffusionskoeffizienten wird häufig durch die Arrhenius-Beziehung

$$D = D_0 \cdot \exp(-A/RT)$$

beschrieben. Eine zunächst für flüssige Metalle gefundene Regel, daß die Größe A dieser Gleichung proportional der