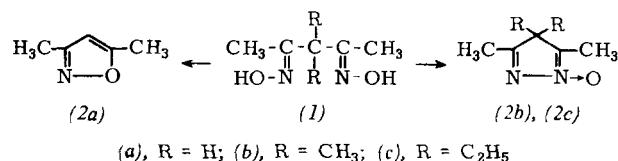


4H-Pyrazol-N-oxyde aus 1,3-Dioximen

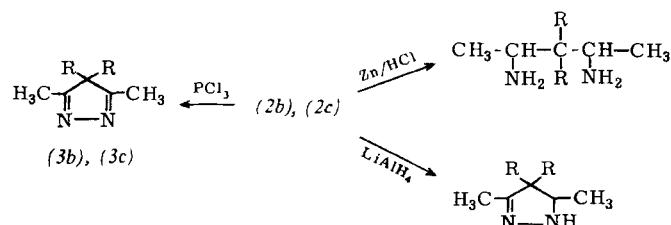
H. Gnichtel und H.-J. Schönherr, Berlin

Wir haben die Bildung von Heterocyclen aus den Dioximen von Acetylaceton (*1a*), 3,3-Dimethyl- (*1b*) und 3,3-Diäthylacetylacetone (*1c*) untersucht.

Mit Thionylchlorid in flüssigem SO₂ erhielten wir aus (*1a*) 3,5-Dimethylisoxazol (*2a*), aus (*1b*) und (*1c*) entstanden dagegen 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol-1-oxyd (*2b*) bzw. 3,5-Dimethyl-4,4-diäthylpyrazol-1-oxyd (*2c*). Als Nebenprodukt

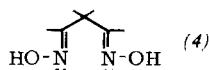


könnten wir bei der Umsetzung (*1b*) 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol (*3b*) sowie N-Acetylaminobuttersäure-N-methylamid isolieren. Das N-Oxyd (*2c*) bildet ein sehr hygrokopisches Hydrochlorid, dessen Hydroxyl-Bande bei 2100 cm⁻¹ liegt. Das hohe Dipolmoment (6,8 D) steht im Einklang mit der hypsochromen Verschiebung der UV-Absorption bei steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.



Das Vorliegen eines 4H-Pyrazol-N-oxyds wird ferner durch Deoxygenierung von (*2b*) oder (*2c*) mit PCl₃ zum Pyrazol (*3b*) bzw. (*3c*) bewiesen. Zum Unterschied von anderen cyclischen Nitronen führt die Reduktion von (*2b*) oder (*2c*) mit LiAlH₄ zum Pyrazolin.

Die Bildung von (*2b*) und (*2c*) läßt darauf schließen, daß die Dioxime (*1b*) und (*1c*) in der α -Form (*4*) vorliegen.



Resorption und Stoffwechsel der cis-12-Octadecensäure bei Menschen und Ratten

G. Grimmer, Hamburg

Cis-12-Octadecensäure ist möglicherweise eine biosynthetische Vorstufe der 9,12-Octadecadiensäuren (z. B. Linolsäure). Nach Gabe von cis-12-Octadecensäuretriglycerid an eine Versuchsperson wurden im Abstand einiger Stunden Darmlymphe und Blut entnommen und daraus die Lipide isoliert. Nach Trennung in die Cholesterinester, Triglyceride, Phosphatide und freien Fettsäuren wurde die Fettsäurezusammensetzung in diesen Fraktionen gaschromatographisch bestimmt. Neben metabolisch unveränderter cis-12-Octadecensäure in allen Fraktionen stieg der Gehalt der Octadecadiensäuren in allen Fraktionen mit Ausnahme der Phosphatide in den ersten drei Stunden nach Gabe des cis-12-Octadecensäuretriglycerids an. Sechs Stunden nach Gabe des Triglycerids ist der Gehalt an Octadecadiensäuren unter den Ausgangswert abgefallen. Gibt man der Versuchsperson da-

gegen Linolsäure, so nimmt die Konzentration der Octadecadiensäuren auch nach 6 Stunden weiter zu.

Durch oxidative Spaltung konnte die Hauptmenge (85 %) der Octadecadiensäuren, die nach Gabe von cis-12-Octadecensäure in der Triglyceridfraktion auftreten, als Linolsäure identifiziert werden.

Nach der Fütterung von [¹⁴C]-cis-12-Octadecensäuretriglycerid an Ratten findet man in den Cholesterinestern, Triglyceriden und freien Fettsäuren ungefähr die gleiche spezifische Aktivität, in den Phosphatiden dagegen nur ein Viertel dieses Wertes. Dabei ist die spezifische Aktivität der Dienäuren nur wenig geringer als die der Monoenoäuren (unveränderte cis-12-Octadecensäure). Es erwies sich aber, daß die Dienäuren aus gleichen Teilen unmarkierter Linolsäure (aus dem Depotfett) und stark markierter 12,15-Octadecadiensäure bestanden. Cis-12-Octadecensäure ist bei der Ratte also keine Vorstufe der Linolsäure. Entgegen bisherigen Vorstellungen wird die zweite Doppelbindung in einer Position eingeführt, die näher zum Methyl- als zum Carboxylen Ende der Säure liegt.

Vergleich von berechneten und gemessenen Linienintensitäten bei der Röntgenfluoreszenzanalyse

K. H. Grothe und G. Krause, Hannover

Bei der Berechnung der Intensitäten von Röntgenfluoreszenzlinien, wird im allgemeinen vorausgesetzt, daß die anregende Strahlung monochromatisch ist. Diese Vereinfachung steht im Gegensatz zu den tatsächlichen Verhältnissen. Für genauere Berechnungen wurde daher die Intensitätsverteilung des Bremspektrums einer Wolframröhre einschließlich der charakteristischen Linien bestimmt.

Das Spektrum wurde in 600 gleiche, praktisch monochromatische Abschnitte unterteilt und mit jedem dieser Abschnitte die Intensität der K-Linien des Kobalts und Nickels unter Berücksichtigung aller Korrekturfaktoren berechnet. Die Summe aller Teilintensitäten ergab die gesamte Fluoreszenzintensität. Die Berechnungen wurden für Kobalt-Nickel-Mischungen (Co:Ni = 0,01:1 bis 60:1) durchgeführt.

Obwohl die intensiven Wolframlinien im anregenden Spektrum nur wenig kurzwelliger als die Kobalt- und Nickelkante liegen, werden die Fluoreszenzlinien zu 50 % durch das Bremspektrum angeregt. Selbst Bereiche des Bremspektrums mit sehr viel kürzeren Wellenlängen als den Co- und Ni-Kanten entsprechen, tragen noch merklich zur Anregung bei.

Die Sekundäräranregung der Kobaltlinie durch die Ni-Kβ-Linie konnte ermittelt werden, indem Meßergebnisse mit Werten verglichen wurden, bei deren Berechnung die Sekundäräranregung nicht berücksichtigt worden war. Sie beträgt etwa 8 % für ein Kobalt-Nickel-Verhältnis von 1:1 und etwa 20 % für hohe Nickelkonzentrationen. Diese Methode ist allgemein zur Bestimmung der Sekundäräranregung anwendbar.

Neue Phasen nahe der Zusammensetzung NbO_{2,5}

R. Gruehn, D. Bergner und H. Schäfer, Münster

Mit M = (Nb^{IV}, Nb^V) sowie (Nb^V, W^{VI}) sind im Bereich von MO_{2,4} bis MO_{2,6} zehn selbständige Phasen zu beobachten; die zahlreichen Nb₂O₅-Modifikationen sind in dieser Zahl nicht enthalten.

Das System Nb/O wurde mit einer Anordnung untersucht, die zugleich das heterogene Gleichgewicht mißt. Bei 1300 °C wurde Nb₂O₅ oder NbO₂ in definierten H₂O/H₂-Mischungen erhitzt (Methode A). Hierbei sind alle im folgenden genannten Nb₂O_x-Phasen erhältlich.

Die schmale Phase NbO_{2,482} sowie das Homogenitätsgebiet NbO_{2,479–2,467} sind außer nach Methode A auch durch che-

mischen Transport (Methode B) zugänglich [1,2]. Verbindungen des gleichen Typs entstehen beim Erhitzen von Mischfällungen (Methode C) im System TiO_2/Nb_2O_5 [1]. Die obere Phasengrenze bei $MO_{2,479} \pm 0,001$ ist mit der Verbindung $TiNb_{24}O_{62}(MO_{2,480})$, deren Struktur von Roth und Wadsley [3] bestimmt wurde, identisch. Auffallend ist die große Stabilität der unteren Phasengrenze $MO_{2,467}$; diese ließ sich als $(Nb^{IV}, Nb)O_{2,467}$ (Methode A, B) ($Ti^{IV}, Nb)O_{2,467}$ (Methode C) sowie beim Erhitzen der Oxydmenge (Methode D) als $(Al, Nb)O_{2,467}$ [4]. $(Ga, Nb)O_{2,467}$ und $(Fe^{III}, Nb)O_{2,467}$ gewinnen.

Methode A liefert zwei weitere Phasen: $NbO_{2,453}$, das mit Norins $Nb_{22}O_{54}$ ($NbO_{2,454}$) [5] identisch ist, und $NbO_{2,460-2,466}$. Letztere gibt sehr ähnliche Guinieraufnahmen wie die neue Verbindung $(Nb, W)O_{2,506-2,512}$ (Methode D). Möglicherweise entsprechen die oberen Grenzen beider Phasen den Gliedern einer neuen strukturverwandten Reihe $M_{3n+2}O_{8n-1}$ mit $n = 10$ und $n = 13$.

Als niedrigste Phase entsteht nach Methode A bei $1100^\circ C$ $NbO_{2,417}$ (I) und bei $1300^\circ C$ $NbO_{2,417}$ (II); beide sind auch nach Methode B zugänglich [1].

Oberhalb $NbO_{2,5}$ fanden wir im System Nb_2O_5/WO_3 (Methode D) die weitere neue Verbindung $(Nb, W)O_{2,567}$. Die Guinieraufnahme zeigt eine nahe Verwandtschaft zu den Nachbarphasen $(Nb, W)O_{2,538}$ und $(Nb, W)O_{2,589}$, deren Strukturen von Roth und Wadsley [3] bestimmt wurden. Einer der Strukturreihen $M_{3n+1}O_{8n+1}$ oder $M_{4n+1}O_{11n}$, denen diese und weitere Phasen angehören [3], ist jedoch $(Nb, W)O_{2,567}$ offenbar nicht zuzuordnen.

Die Zusammensetzung der Phase $(Nb, W)O_{2,653} \pm 0,005$ (Methode D, $1000-1100^\circ C$) weicht vom Verhältnis Nb_2O_5/WO_3 ($= MO_{2,667}$) ab. Wahrscheinlich ist ein früher beschriebenes „ Nb_2O_5/WO_3 “ [6] als $(Nb, W)O_{2,653}$ zu beschreiben. Das entsprechende $(Ta, W)O_{2,653}$ wurde ebenfalls gefunden.

- [1] R. Gruehn u. H. Schäfer, Naturwissenschaften 50, 642 (1963).
- [2] H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte u. W. Mertin, Bull. Soc. chim. France 1965, 1161.
- [3] R. S. Roth u. A. D. Wadsley, Acta crystallogr., im Druck.
- [4] Diese Phase entspricht „ $(Al, Nb)O_{2,46}$ “ von G. K. Layden, J. Amer. ceram. Soc. 46, 506 (1963).
- [5] R. Norin u. A. Magnéni, Naturwissenschaften 47, 354 (1960) sowie persönliche Mitteilung von R. Norin.
- [6] L. I. Fiegel, G. P. Mohanty u. I. H. Healy, J. chem. Engng. Data 9, 365 (1964).

15

Massenspektrometrische Sequenzanalysen von acetylierten Peptiden aromatischer Aminosäuren

H.-F. Grützmacher, Hamburg

Durch Spaltung der $-CO-NH-$ oder der $-CHR-CO-$ -Bindungen treten in den Massenspektren einfacher aliphatischer N-Acetylpeptide bevorzugt Aminoacylium- oder Iminium-Ionen auf. Diese Reaktionen können durch die Entfernung eines Elektrons aus der elektronenreichen Peptid-Gruppe beim Elektronenstoß gedeutet werden. Aromatische Systeme werden durch Elektronenstoß ebenfalls leicht ionisiert. Bei Anwesenheit von Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan oder Histidin in der Peptidkette kann die positive Ladung im Molekül-Ion auch von der aromatischen Seitenkette übernommen werden, was zur häufigen Bildung von „Seitenketten“-Ionen $Ar-CH_2^+$ führt. Die Intensität dieser Ionen ist bei N-terminaler Stellung der aromatischen Aminosäure besonders groß. Sie nimmt in der Reihe Phenylalanin < Histidin < Tyrosin < Tryptophan zu. Die gleiche Reihe ergibt sich aus den Massenspektren einfacher Aminosäurerivate. Die relative Intensität der sonst üblichen Aminoacylium- und Iminium-Ionen nimmt in der gleichen Reihenfolge ab. Eine zweite für die Massenspektren der N-Acetylpeptide aromatischer Aminosäuren typische Reaktion ist die Eliminierung der Amino-

gruppe der aromatischen Aminosäure zusammen mit dem anhaftenden Acylrest als neutrales Amidmolekül aus den Molekül- und Fragment-Ionen.

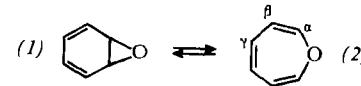
Aus den Massenzahlen dieser charakteristischen Ionen kann die Natur und die Stellung der aromatischen Aminosäure im Peptid bestimmt werden.

16

NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Kinetik des Benzoloxyd-Oxepin-Gleichgewichtes

H. Günther, Köln

Das von Vogel et al. [1] synthetisierte Oxepin zeigt bei Raumtemperatur ein Protonenresonanz-Spektrum, das weder mit der Struktur des Benzoloxyds (1) noch mit der valenztauteren monocyclischen Struktur (2) vereinbar ist. Die Absorptionen der γ , β - und α -Protonen bei $3,9$, $4,4$ und $4,8\tau$ sowie die temperaturabhängigen Veränderungen des Spektrums werden jedoch durch die Annahme eines valenztauteren Gleichgewichtes (1) \rightleftharpoons (2) mit vergleichbaren Konzentrationen beider Formen befriedigend erklärt.



Durch NMR-Messungen in CF_3Br /Pentan (2:1) zwischen -87 und $-127^\circ C$ konnte das Vorliegen einer Valenztautomerie gesichert werden. Nach zunehmender Verbreiterung aller Signale beobachtet man bei ca. $-113^\circ C$ eine beginnende Aufspaltung des α -Protonen-Signals. Bei $-127^\circ C$ schließlich ist das Spektrum eine Superposition der Spektren beider Verbindungen. Auf Grund der gefundenen Intensitätsverhältnisse lässt sich folgende Zuordnung treffen: $\tau_{(1)}^\gamma = 6,0$; $\tau_{(1)}^\beta = 3,7$; $\tau_{(1)}^\alpha = 3,7$; $\tau_{(2)}^\gamma = 4,3$; $\tau_{(2)}^\beta = 4,3$; $\tau_{(2)}^\alpha = 3,7$. Die relative chemische Verschiebung zwischen den α -Protonen in (1) und (2) beträgt $100,8 \pm 5,1$ Hz. Aus den Intensitätsverhältnissen der Absorptionen unterhalb des Aufspaltungspunktes sowie aus der chemischen Verschiebung der α -Protonen im gemittelten Spektrum ($\nu^\alpha = p_{(1)} \cdot \nu_{(1)}^\alpha + p_{(2)} \cdot \nu_{(2)}^\alpha$) oberhalb $-110^\circ C$ erhält man die Molenbrüche beider Formen und nach $K = p_{(2)}/p_{(1)}$ die Gleichgewichtskonstanten. Deren Temperaturabhängigkeit liefert als Wärmetönung der Reaktion (1) \rightarrow (2) $\Delta H^\circ = 1,7 \pm 0,4$ kcal/Mol. Die Lebensdauer $\tau_{(1)}$ des Benzoloxyds wurde aus der Halbwertsbreite des Signals der α -Protonen im Gebiet des langsamen Austauschs unterhalb des Aufspaltungspunktes sowie im Gebiet des schnellen Austauschs oberhalb $-110^\circ C$ bestimmt. Die Linienbreite wurde für Feldinhomogenität und Spin-Spin-Kopplung mit den β -Protonen korrigiert. Aus 10 Meßpunkten erhielt man nach der Arrhenius-Gleichung für die Reaktion (1) \rightarrow (2) eine Aktivierungsenergie von $E_a = 9,1 \pm 0,8$ kcal/Mol und einen Frequenzfaktor $A = 2,5 \times 10^{14}$. Die Rückreaktion ist durch die Größen $E'_a = 7,2 \pm 1,0$ kcal/Mol und $A' = 1,3 \times 10^{12}$ charakterisiert. Aus dem Verhältnis der Frequenzfaktoren ergibt sich für die Reaktion (1) \rightarrow (2) eine Entropieänderung von $\Delta S^\circ = 10$ cal·Grad $^{-1}$ ·Mol $^{-1}$.

- [1] a) E. Vogel, R. Schubart u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 510 (1964); b) E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 609.

17

Aether der Sulfophthaleine

H. Haeußler, Seelze

Alkoholische Lösungen einiger Sulfophthaleine bleichen beim längeren Stehen aus, es bilden sich Äther. Diese Reaktion wurde am Beispiel des Phenolrots dünnenschichtchromatographisch untersucht. Dabei wurde die Gradient-Schicht-Technik von Stahl [1] benutzt.

- [1] E. Stahl, Chem.-Ing.-Techn. 36, 942 (1964).