

Die Meßergebnisse zeigen, daß eine Mischungslücke auftritt, die bis in den technisch interessanten Bereich oberhalb 1500 atm hineinragt. Die Entmischungskurven haben bei konstanter Temperatur einen oberen kritischen Entmischungspunkt, oberhalb dessen Polyäthylen und Äthylen in allen Verhältnissen mischbar sind. Dieser kritische Entmischungspunkt verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu niedrigeren Drucken und höheren Polymerkonzentrationen. Jedoch sind dieser Verschiebung Grenzen gesetzt, weil sich Polyäthylen und Äthylen bei zu hoher Temperatur zersetzen, während das Polymere bei zu niedriger Temperatur kristallisiert. Eine Abhängigkeit der Entmischungskurven vom mittleren Molekulargewicht konnte im untersuchten Bereich nicht nachgewiesen werden.

[*] Doz. Dr. R. Steiner und Dipl.-Ing. K. Horlé
Institut für Chemische Technologie
der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße

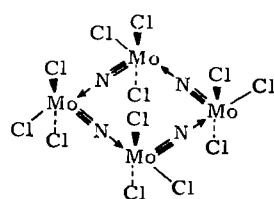
- [1] G. Schneider, Z. physik. Chem. N.F. 37, 333 (1963); R. Steiner u. E. Schadow, ibid. 63, 297 (1969).
[2] P. Ehrlich, J. Polymer Sci. 73, 131 (1963).
[3] R. Steiner u. J. W. Thies, Chemiker-Ztg.-Chem. Apparatur 92, 665 (1968).

Die Kristallstruktur von Molybdänitridtrichlorid, MoNCl_3

Von J. Strähle^{1,*}

Molybdänitridtrichlorid kristallisiert triklin (Raumgruppe P1) mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterkonstanten: $a = 9.14$, $b = 7.67$, $c = 8.15$ Å, $\alpha = 108.8^\circ$, $\beta = 99.3^\circ$ und $\gamma = 108.6^\circ$. Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe dreidimensionaler Patterson- und Fouriersynthesen abgeleitet und nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem R-Wert von 5.8 % verfeinert (1600 Reflexe, MoK α -Strahlung).

In der Kristallstruktur liegen MoNCl_3 -Moleküle vor, die allerdings über Stickstoffbrücken zu Tetrameren stark assoziiert sind. Die Tetrameren ihrerseits sind über Chlorbrücken lose verknüpft und bilden gewellte Schichten parallel zu (010). Jedes Mo-Atom ist derart von vier Cl- und zwei N-Atomen umgeben, daß ein stark deformiertes Oktaeder entsteht. Durch die streng genommen symmetrielozen Einzelmoleküle verläuft eine Pseudospiegellebene, auf der ein Cl-, sowie das Mo- und das N-Atom liegen. Die vier Moleküle der Elementarzelle sind so zur tetrameren Einheit assoziiert, daß näherungsweise die Punktsymmetrie 4/m erreicht wird (Pseudospiegellebene m parallel zu (031)). Die Mo-Atome bilden nahezu ein Quadrat, auf dessen Kanten die N-Atome angeordnet sind.



Atomkoordinaten von MoNCl_3 .

Atom	x	y	z
Mo (1)	0.2257	0.5164	0.5555
Mo (2)	0.3640	0.3624	0.1337
Cl (1)	0.1179	0.1755	0.4546
Cl (2)	0.0619	0.5840	0.7349
Cl (3)	0.2996	0.8110	0.5188
Cl (4)	0.3393	0.0484	0.1021
Cl (5)	0.1345	0.2741	-0.0788
Cl (6)	0.4909	0.6928	0.1490
N (1)	0.3900	0.5649	0.7082
N (2)	0.3070	0.4320	0.3210

Winkel: $\text{Mo}(1)\text{-N}(1)\text{-Mo}(2') = 167.3^\circ$, $\text{Mo}(2)\text{-N}(2)\text{-Mo}(1) = 178.1^\circ$.

Mo-N-Abstände: $\text{Mo}(1)\text{-N}(1) = 1.64$ Å, $\text{N}(1)\text{-Mo}(2') = 2.20$ Å, $\text{Mo}(2)\text{-N}(2) = 1.67$ Å, $\text{N}(2)\text{-Mo}(1) = 2.14$ Å.

Diese Daten sprechen für das abgebildete Bindungsschema in der tetrameren Einheit.

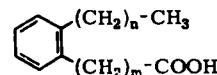
[*] Dr. J. Strähle

Institut für Anorganische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

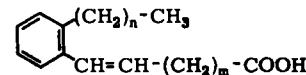
Metallkatalysierte Aromatisierung ungesättigter C_{18} -Carbonsäuren

Von H. J. Strauß (Vortr.), W. R. Eckert und
J. D. von Mikusch^[*]

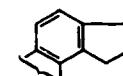
Beim Erhitzen ungesättigter Fettsäuren mit Edelmetallkatalysatoren werden aromatische Fettsäuren gebildet, wie am Beispiel der Methylester von Leinölfettsäuren, Holzölfettsäuren, Linolsäure, Öl- und Elaidinsäure gezeigt wird. Die aufgrund der Nichtbildung eines Harnstoffaddukts isolierten aromatischen Fettsäuren bestehen im wesentlichen aus den 11 Isomeren (1) mit $n = 0-10$; daneben werden die Isomeren (2) und (3) beobachtet.



(1), $n + m = 10$



(2), $n + m = 8$



$R^1 = \text{CH}_3$ oder C_2H_5
 $R^2 = (\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ oder $(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$

(3), R^1 und R^2

Der zeitliche Verlauf der Reaktion wurde an den Methyl-estern der Leinölfettsäuren sowie der Ölsäure mit Pd/C als Katalysator bei 270 °C untersucht. Zunächst treten sehr rasch *cis-trans*-Isomerisierungen sowie Verschiebungen von Doppelbindungen ein, wie durch IR- und UV-Spektroskopie sowie Oxidation der ungesättigten geradkettigen Carbonsäuren nachgewiesen wird. Bei der Aromatisierung selbst wird der freiwerdende Wasserstoff durch die ungesättigten C_{18} -Carbonsäuren aufgenommen. Aus den mehrfach ungesättigten Säuren entstehen zunächst aromatische Fettsäuren und Octadecensäuren; außerdem treten aromatische Carbonsäuren der Struktur (2) auf. Die Monoencarbonsäuren disproportionieren bei 270 °C anschließend ebenfalls zu aromatischen Fettsäuren und Stearinsäure. Wird die Aromatisierung bei 180 °C durchgeführt, so werden die Monoensäuren als stabile Endprodukte erhalten.

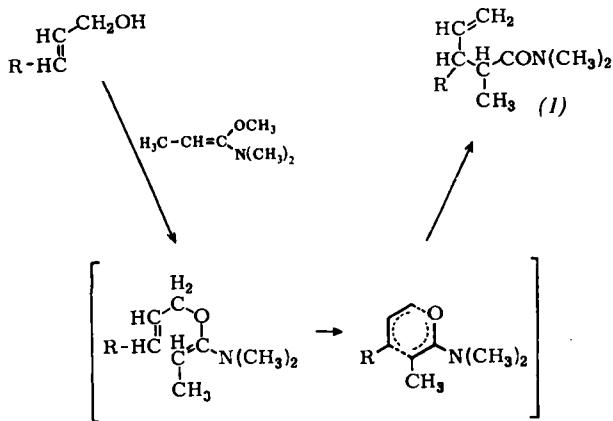
[*] Dr. H. J. Strauß, Dr. W. R. Eckert und Dr. J. D. von Mikusch
Unilever Forschungslaboratorium Hamburg
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

Amide durch Claisen-Umlagerung von Keten-*O,N*-acetalen; Stereochemie

Von W. Sucrow (Vortr.) und B. Girsengohn^[*]

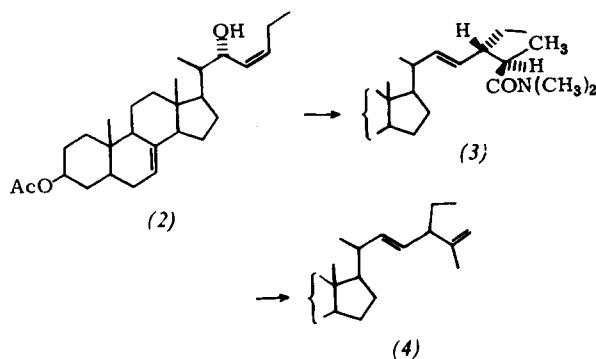
Kürzlich haben wir die von Eschenmoser^[1] untersuchte Umlagerung der Allyl-keten-*O,N*-acetalen bei der Synthese des Santolinatriens^[2] auf Methylketen-*O,N*-acetal übertragen. Dabei entsteht überwiegend eines der beiden Epimeren von (1), $R = (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}$.

Mit 2-Buten-1-ol als Modell ($R = \text{CH}_3$) läßt sich zeigen, daß die Umlagerung stereoselektiv abläuft; *trans*-Butenol gibt überwiegend (ca. 85 %) *erythro*-(1), *cis*-Butenol überwiegend



(ca. 90 %) *threo*-(1) (erkennbar an den NMR-Spektren, nachgewiesen durch Lemieux-Abbau und Verseifung zu den Dimethylbernsteinsäuren). Da die Konfiguration der Keten-*O,N*-acetal-Doppelbindung nicht bekannt ist, läßt sich dieses Resultat entweder mit einem sesselförmigen Übergangszustand deuten (vgl.^[3], Ketenacetal dann mit Z-Konfiguration), in dem mit *cis*-Butenol als Ausgangsmaterial beide Methylgruppen quasi-axial stünden, oder mit einem wannenförmigen Übergangszustand (Ketenacetal dann mit E-Konfiguration).

Bei der Synthese der Sterinseitenkette von (4) läuft die Umlagerung nahezu stereospezifisch ab. Aus dem Δ^{23} -*cis*-Steroidalkohol (2) bildet sich ein praktisch einheitliches



Amid (3), das die *threo*-Konfiguration hat, wenn der Umlagerungsmechanismus dem von Butenol entspricht. Die Konfiguration der Alkoholgruppe in (2) (wahrscheinlich 22 β F) muß nach Modellbetrachtungen auf C-24 von (3) übertragen werden. Reduktion mit LiAlH₄ und Cope-Abbau gibt daraus das Sterin, das auch im Kürbis vorkommt. Der zu (2) epimere Alkohol führt zum 24-epimeren Sterin (3).

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Sucrow und Dipl.-Chem. B. Girgensohn
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 115

[1] A. E. Wick, D. Felix, K. Steen u. A. Eschenmoser, *Helv. chim. Acta* 47, 2425 (1964); D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick u. A. Eschenmoser, *ibid.* 52, 1030 (1969).

[2] W. Sucrow, *Angew. Chem.* 80, 626 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 629 (1968).

[3] P. Vitorelli, T. Winkler, H. J. Hansen u. H. Schmid, *Helv. chim. Acta* 51, 1457 (1968).

Zur Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Enzymen

Von G. Talsky (Vortr.) und W. Müller^[*]

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit einer Reihe nativer und modifizierter Enzyme mit ihren Substraten, darunter Lipase^[1], Xanthin-Oxidase^[2], Urease^[3], Papain^[4], Trypsin^[5], Chymotryp-

sin^[5] und Ribonuclease, zeigte, daß sich bei genügend kleinen Temperaturintervallen (TKI-Technik) die in der Literatur beschriebenen Abweichungen im Arrhenius-Diagramm, nämlich eine gekrümmte Kurve oder zwei sich schneidende Geraden, in einen Kurvenzug auflösen lassen. Es ist deshalb nicht möglich, in Abwesenheit von Puffer und Salzen für ein Enzym-Substrat-System über einen größeren Temperaturbereich eine einheitliche experimentelle Aktivierungsenergie anzugeben, vielmehr muß man neben praktisch linearen Abschnitten Temperaturgebiete unterscheiden, in denen Temperaturanomalien auftreten.

Durch Variation des Reaktionsmilieus kann man die Bereiche anomalen Temperaturverhaltens verschieben oder zum Verschwinden bringen. Die Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß Enzyme in mehr als nur einer aktiven Konformation existieren, die innerhalb weniger Grade ineinander übergehen können. Unter Annahme eines Gleichgewichtes zwischen jeweils zwei aktiven Formen des Enzyms und einer Kooperativität von 80–100 Bindungen pro Enzymmoleköl läßt sich der experimentelle Verlauf der Kurve gut berechnen. Am Beispiel des Systems Ribonuclease A -- cyclisches Cytidinphosphat sowie RNase-Ribonucleinsäure wird das anomale Temperaturverhalten demonstriert.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Talsky und Dipl.-Chem. W. Müller
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] F. Patat u. G. Talsky, *Z. Naturforsch.* 22b, 524 (1967); G. Talsky, *ibid.* 22b, 1111 (1967).

[2] G. Talsky u. G. Fink, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 348, 1141 (1967).

[3] G. Talsky u. G. Klunker, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 348, 1372 (1967).

[4] G. Talsky u. J. Maris, *Z. Naturforsch.* 23b, 645 (1968).

[5] G. Talsky, Tagungsberichte der Biophysikalischen Tagung in Baden bei Wien, Verlag der Wiener Medizinischen Akademie, 1968.

Herstellung und Untersuchung von Zirkoniumphosphataustauschern mit Trenneigenschaften für Lanthanoide und Actinoide

J. Treplan (Vortr.) und H.-J. Born^[*]

Auf der Suche nach möglichst strahlenresistenten Ionenaustauschern wurde versucht, das Verfahren von Amphlett so zu variieren, daß die erhaltenen Produkte eine möglichst hohe Ionenaustauschkapazität gegenüber den dreiwertigen Actinoiden und Lanthanoiden haben.

Besonders wurde darauf geachtet, die Bedingungen für die Herstellung soweit festzulegen, daß reproduzierbare Produkte hergestellt werden können. Die durch die Variation der Bedingungen entstandenen Zirkoniumphosphatpräparate wurden hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht.

Für die dreiwertigen Ionen (Testsubstanz Eu³⁺) wurde eine Kapazität von 0.12–1.81 mval/g bei pH = 4 festgestellt. Im Vergleich dazu beträgt die Kapazität für einwertige Elemente zwischen 0.19 und 2.3 mval/g. Diese Werte konnten auch durch potentiometrische Titration bestätigt werden.

Bei chargenweisen Versuchen wurden die Verteilungsverhältnisse einiger Lanthanoiden- und Actinoidenelemente im System Zirkoniumphosphat-HCl bestimmt, wobei die Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse von der Säurestärke dem theoretischen Wert entsprach. Es erwies sich als vorteilhaft, bei höheren Temperaturen zu arbeiten.

Zur Strukturaufklärung wurde zunächst das Verhältnis Zr:Phosphat bestimmt, wobei die gravimetrische und die aktivierungsanalytische Methode ein Verhältnis von 1:2 lieferte, was der von Blumenthal vorgeschlagenen Struktur entspricht. Daneben wurden von den einzelnen Präparaten bei 30, 45, 75 und 105 °C der Trockenverlust und die Änderung der Kapazität sowie der Glühverlust zwischen 105 und