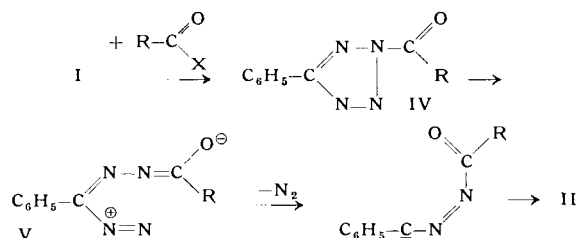


Die leichte Spaltung der Aryl-pentazole in Arylazid + N₂³⁾ lehrt, daß aromatischer Charakter nicht zwangsläufig mit ther-



mischer Stabilität verbunden sein muß. Bei planmäßigen Untersuchungen in der Tetrazol-Reihe beobachteten wir Ringöffnungen

mehrerer Typen, von denen sich der oben beschriebene unter verblüffend milden Bedingungen vollzieht. In der konkurrierenden Amid-Mesomerie in IV sowie in der wirksamen Mesomeriestabilisierung von V sehen wir die Ursache für die spontane Öffnung des aromatischen Tetrazol-Ringes.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung der Arbeit gedankt.

Eingegangen am 16. April 1958 [Z 612]

¹⁾ Das aus 5-p-Tolyl-tetrazol und Acetanhydrid erhaltene Produkt wurde von A. Pinner, Liebigs Ann. Chem. 293, 1 [1897] als N-Acetyl-p-toluamidin angesprochen. — ²⁾ Unveröffentl. Versuche von J. H. Markgraf in unserem Laboratorium [1956/57]. — ³⁾ R. Huisgen u. I. Ugi, Chem. Ber. 90, 2914 [1957]; I. Ugi u. R. Huisgen, ebenda 91, 531 [1958].

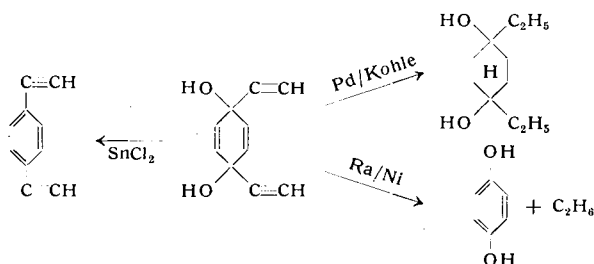
Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 27. Februar 1958

W. RIED, Frankfurt/M.: Über Reaktionen von Acetylen-Derivaten mit Chinonen.

Unter Bezug auf die Äthinierung von alicyclischen Diketonen¹⁾ und Chinonen²⁾ wurde über neue Äthinierungsprodukte von Chinon, Chloranil, Toluchinon, Naphthochinon, Menadion, Anthrachinon, Phenanthrenchinon und Pentacenchinon mit den Alkalisalzen des Acetylens und monosubstituierten Alkinen in flüssigem Ammoniak berichtet. Als monosubstituierte Alkine wurden Phenylacetylen, Methoxy-butenin, Vinylacetylen, Dialkyl-aminopropin, Hexenin und Propargylester verwandt. Die entstehenden „Chindiole“ wurden z.Tl. in sauerem Milieu in aromatische Alkine umgelagert. So entsteht aus „Diäthynyl-chindiol“ mit 2nHCl 4-Äthynyl-ω-chlor-acetophenon, mit 2nH₂SO₄ oder organischen Säuren, wie Essigsäure, 2,4-Diäthynyl-phenol. Di-phenyl-äthynyl-chindiol dagegen wird mit 2n HCl oder kalter 85proz. Ameisensäure in 2,4-Di-phenyläthynyl-phenol, mit siedender Ameisensäure dagegen in 4-Hydroxy-3-phenyläthynyl-phenylbenzylketon umgelagert. Diäthynyl-chindiol wird durch Pd-Köhle zu Diäthyl-cyclohexandiol-1,4, mit Raney-Nickel aber unter Äthan-Abspaltung zu Hydrochinon und schließlich mit Na-dithionit oder SnCl₂ unter Aromatisierung zu 1,4-Diäthynyl-benzol reduziert.

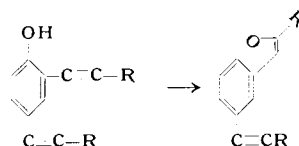


Diäthynyl-chindiole und Diäthynylbenzole, besonders Diäthynyl-anthrachin-diol(9.10) (I) und Diäthynyl-benzol(1.4) eignen sich zur

¹⁾ W. Ried u. H. J. Schmidt, Chem. Ber. 90, 2499 [1957]; W. Ried u. A. Urschel, ebenda 90, 2504 [1957].

²⁾ W. Ried u. H. J. Schmidt, diese Ztschr. 69, 205 [1957], Chem. Ber. 90, 2553 [1957].

weiteren Äthinierung von Ketonen, z. B. Fluorenon oder Benzophenon. Die aus I entstehenden Bis-alkin-tetraole lassen sich mit



SnCl₂ in Eisessig in die tiefgefärbten, gut kristallisierenden Anthrachinon-bis-kumulene umwandeln³⁾. 1,4-Dialkynyl-phenole wurden mit NaOH in Cumaron-Derivate umgewandelt. [VB 24]

GDCh-Ortsverband Leverkusen

am 20. März 1958

H. BÖHME, Marburg/L.: Über Aminomethylierungs- und Mercaptomethylierungs-Reaktionen.

Im Anschluß an die Aminomethylierungs-Reaktionen mit α-halogenierten Aminen⁴⁾ wurde auf analoge Umsetzungen der α-Acylamido-alkylhalogenide eingegangen, die sich in vielen Fällen zur Acylamidomethylierung bewährt haben⁵⁾ und von denen heute die verschiedensten aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Vertreter dargestellt sind.

Ähnlich wie α-halogenierte Thioäther zur Einführung von Alkylmercaptomethyl-Gruppen geeignet sind, kann man mit α-Chloralkyl-acyl-sulfiden⁶⁾ Acylmercaptoalkyl-Gruppen in die verschiedensten Verbindungen einführen und durch solvolytische Abspaltung der Acyl-Reste anschließend die freien Mercaptomethyl-Verbindungen gewinnen. Außer den von E. Nürnberg dargestellten Umsetzungsprodukten mit β-Dicarbonyl-Verbindungen wurde besonders auf die mit tertiären Aminen von W. Schlephack gewonnenen α-Mercaptoalkyl-ammoniumsalze eingegangen, die durch große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind und die Darstellung einer Reihe neuartiger Verbindungstypen erlauben. [VB 23]

³⁾ W. Ried u. G. Dankert, diese Ztschr. 69, 614 [1957].

⁴⁾ H. Böhme, E. Mundlos u. W. Lehnert, diese Ztschr. 68, 224 [1956].

⁵⁾ H. Böhme u. F. Eiden, diese Ztschr. 69, 185 [1957]; vgl. auch H. Hellmann, ebenda 69, 463 [1957].

⁶⁾ H. Böhme, DBP. 869064 vom 18. 12. 1951.

Rundschau

Der Unfall im Plutonium-Werk Windscale (Cumberland)¹⁾ wurde von den europäischen Photofabriken registriert. Die betrieblichen Schutzmaßnahmen waren aber bisher ausreichend, um einen Produktionsausfall an Photomaterial zu verhüten. Auch die meisten Atombombenexperimente blieben in der Photoindustrie nicht unbemerkt. (Physik. Bl. 14, 131 [1958]). —Bo. (Rd 92)

Das Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure aus Luft mit Hilfe radioaktiver Strahlung, welches P. Hardeck und S. Dondes entwickelten, wurde von ihnen am Brookhaven National Laboratory im halotechnischen Maßstab erprobt; man erwartet die Ankündigung des Baues einer großtechnischen Anlage. Bei dem Verfahren wird Luft bei Drucken von rd. 10 atm und mehr und etwa 200 °C der Strahlung von ²³⁵U ausgesetzt, worauf man in 5 bis 15% Ausbeute Stickoxyde erhält. Das ²³⁵U ist in feinen Glasfasern ent-

¹⁾ S. diese Ztschr. 70, 61 [1958].

halten und die von ihm sowie seinen Folgeprodukten ausgesandte β- und γ-Strahlung zerschlägt die O₂- und N₂-Molekeln der Luft, so daß sich die Stickoxyde bilden können. 1 Mol ²³⁵U in auf 20% angereicherter Form (Wert etwa 6000 \$) sollte bei 50proz. Ausbeute rd. 70 t gebundenen Stickstoff liefern (Wert etwa 10000 \$). Die Rentabilität des Verfahrens kann verbessert werden, wenn man bei höheren Temperaturen arbeitet, so daß ein entspr. Reaktor gleichzeitig eine wirtschaftliche Wärmequelle darstellt. (Chem. Engng., Febr. 1958 S. 55/58). —Bo. (Rd 145)

Pyrometallurgische Trennung des Urans von Thorium. P. Chiotti und H. E. Shoemaker untersuchten die Gleichgewichte am Magnesium-reichen Ende des Systems Magnesium/Thorium/Uran. Die Löslichkeiten von Uran in reinem Magnesium und in Magnesium mit 16 bzw. 35% Thorium betragen bei 650 °C 0,002, 0,004 bzw. 0,007%; bei 1132 °C sind die Werte 0,17, 0,14 und 0,14%. Etwas

oberhalb des Uran-Schmelzpunktes, 1132 °C, bilden sich zwei flüssige Phasen. Eine Magnesium-reiche Phase enthält den größten Teil des Thoriums und eine zweite mindestens 99 % des Urans. Zwei flüssige Phasen entstehen bei 860 °C, wenn man genügend Chrom zusetzt, daß Uran ein Eutektikum mit 5,2 % Chrom bilden kann. — Die Abtrennung von Uran aus einer Uran-Thorium-Mischung durch Thorium-Extraktion mit Magnesium scheint ausichtsreich. (Ind. Engng. Chem. 50, 137 [1958]). — Bo. (Rd 147)

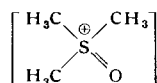
Zur Arsenik-Bestimmung in Kohlenwasserstoff-Reformerkatalysatoren (Pt/Al₂O₃), die durch As₂O₃ leicht vergiftet werden, schlagen G. F. Shipman und O. I. Milner für den Bereich von 10⁻⁴ % die Analyse durch Neutronenaktivierung vor: Die Probe wird im Reaktor mit thermischen Neutronen bestrahlt (n-Fluß 3,4·10¹² n/cm²-sec). Es findet eine (n,γ)-, gefolgt von einer (β,γ)-Reaktion statt; mittels letzterer, d. h. durch seine β-Strahlung und seine Halbwertszeit wird das entstandene As-Isotop identifiziert. Der Katalysator wird anschließend mit Alkali geschmolzen, danach mit HBr in das Pentabromid überführt und zusammen mit Trägerarsenik destilliert. Hypophosphit-Reduktion führt schließlich zu elementarem As, dessen β-Strahlung gemessen wird. Genauigkeit 10 %. Empfindlichkeit bis herab zu 0,003 γ. (Analytic. Chem. 30, 210 [1958]). — Gä. (Rd 104)

Eine neuartige absolute Methode der Hygrometrie (elektrolytisches Kondensationshygrometer) beschreibt R. G. Wylie. Die Methode beruht auf der Erzeugung einer flüssigen, stromleitenden Schicht durch Luftfeuchtigkeit auf Kristalloberflächen. Die Eigenschaften dieser elektrolytischen Schicht hängen wiederum mit der Oberflächenbeschaffenheit des Kristalles eng zusammen. Verf. untersucht speziell KCl-Kristalle, wobei mit der neuen Methode bei gewöhnlichen Temperaturen eine absolute Genauigkeit von 0,01 °C möglich ist. Temperaturänderungen von nur 0,002 °C können gemessen werden, während Veränderungen im Feuchtigkeitsgrad innerhalb von 1 sec angezeigt werden. (Austral. J. Phys. 10, 429 [1958]). — Gä. (Rd 98)

Harnstoff-Einschlußverbindungen unverzweigtkettiger Quecksilberdialkyle, vom Quecksilber-diäthyl an, erhielten G. Bähr und Günther Meier. Es sind gut kristallisierte, recht stabile Einschlußverbindungen, bei denen die Flüchtigkeit der Quecksilberdialkyle stark herabgesetzt ist, während ihre Stabilität gegen Photolyse wesentlich erhöht ist. Im Rahmen der Untersuchungen wurden erstmals auch kristalline Quecksilberdi-n-nonyl und Quecksilberdi-n-undecyl sowie das höchst zersetzliche 5,12-Dimercuran-pentadecan (hiervon konnte keine Einschlußverbindung erhalten werden) dargestellt. Mit Thioharnstoff bilden Quecksilberdialkyle keine Einschlußverbindungen und bei Thioharnstoff-Alkylquecksilberbromiden wurden zwar kristalline Substanzen erhalten, doch offenbar keine Einschlußverbindungen. Die Ergebnisse der Untersuchungen erlaubten es, ein Verfahren zur Trennung der Quecksilberdialkyle von Alkylquecksilberhalogeniden zu entwickeln. (Z. anorg. allg. Chem. 294, 22 [1958]). — Bo. (Rd 148)

Zur Bestimmung von Polyisobutylen (Butyl) in Synthese- bzw. Naturkautschuken gibt K. E. Kress folgendes Verfahren an: Die Probe wird mit heißem Aceton extrahiert, der Rückstand sodann mit konz. HNO₃ digeriert, wodurch Styrol-Butadien-Polymere sowie Naturkautschuk zerstört werden. Nach Filtration wird das säureunlösliche Polyisobutylen mit HCl₃/Petroläther-Gemisch gelöst, wobei tert.-Butylhydroperoxyd als „Lösungskatalysator“ zugesetzt wird. Das Polyisobutylen wird dann mit Äthylalkohol ausgefällt, abfiltriert, getrocknet und ausgewogen. 0,1 % Polyisobutylen können so bequem bestimmt werden. (Analytic. Chem. 30, 287 [1958]). — Gä. (Rd 103)

Sulfoxoniumsalze nennen Richard Kuhn und H. Trischmann Verbindungen, die sie durch Anlagerung von Alkylhalogenid an Sulfoxyde erhielten. Trimethyl-sulfoxoniumjodid wurde aus Dimethylsulfoxyd + CH₃I durch mehrtägiges Kochen unter Rückfluß erhalten. Man wäscht es mit Chloroform und kristallisiert aus Wasser um. Beim langsamen Eindunsten der Lösung erhält man die Verbindung in großen, farblosen achtseitigen Tafeln. Die Substanz zerfällt bei ca. 200 °C in die Ausgangskomponenten. Das Jodid läßt sich durch doppelte Umsetzungen leicht in weitere, schön kristallisierende Salze verwandeln, die das Trimethylsulfoxonium-Ion als Kation enthalten. Das Chlorid ist in Wasser

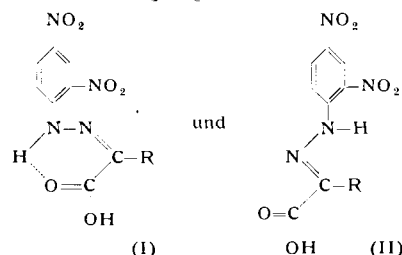


Trimethylsulfoxonium-Ion

leichter löslich als das Jodid, schmeckt salzig und wirkt giftig; bei subkutaner Injektion der wäßrigen Lösung liegt die DL₅₀ bei ca. 15 mg/20 g Maus. Sehr schwer löslich ist das Tetraphenylborat, das

noch in einer Verdünnung von 1:10000 in weißen Stäbchen ausfällt. Die Trimethyl-sulfoxoniumbase kann man durch Umsetzung des Chlorides bzw. Jodides mit Ag₂O gewinnen. Sie reagiert stark basisch und nimmt begierig an der Luft CO₂ auf. Das entstehende Carbonat bzw. Hydrocarbonat läßt sich kristallin erhalten. (Liebigs Ann. Chem. 611, 117 [1958]). — Ost. (Rd 94)

Eine Methode zur Unterscheidung der cis- und trans-Isomeren von Nitrophenylhydrazonen einiger α-Ketosäuren prüften H. Katsuki, K. Sumizu, T. Moriwaki und S. Tanaka. Es handelt sich also um die Unterscheidung folgender beider Formen:

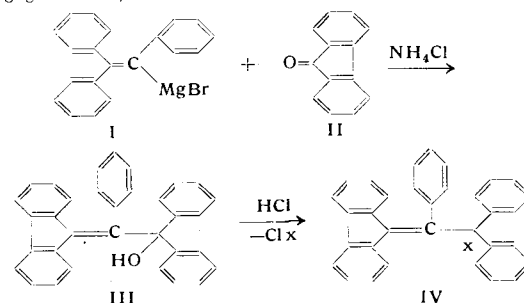


von denen die cis-Form (I) in der Lage ist, Chelate zu bilden. 0,1 g-Mol Zinkpulver werden zu einer Mischung von 10 μ-Mol Nickelchlorid und 30 μ-Mol des cis-Hydrazones in 70proz. wäßrigem Äthylalkohol gegeben (die Reaktion wurde niemals in absolutem Alkohol erhalten) und einige Minuten geschüttelt. Es erscheint eine rote Farbe, die niemals von der trans-Form gegeben wird. Nickel läßt sich durch Kobalt, Quecksilber und Eisen ersetzen. Diese Reaktion wurde auch bei einigen Nitro-Verbindungen erhalten.

2,4-Dinitrophenylhydrazon der Brenztraubensäure	cis-Form	+	trans-Form	—
der Benzoylameisensäure	cis-Form	+	trans-Form	—
o-Nitrophenylhydrazon der Benzoylameisensäure	cis-Form	+	trans-Form	—

(Nature [London] 181, 639 [1958]). — Ost. (Rd 95)

Ein neues Kohlenstoffradikal, das α,γ-Bisdiphenyl-β-phenylallyl, wurde 1932 von C. F. Koelsch dargestellt. Eine Veröffentlichung unterblieb damals auf Grund von Bedenken des Referenten am J. Amer. chem. Soc. gegen die Radikalnatur dieser Verbindung. S. I. Weissman konnte aber an solchem Präparat eine eindeutige paramagnetische Resonanzmessung vornehmen, so daß heute keine Zweifel mehr hinsichtlich der von Koelsch getroffenen Konstitution bestehen. Die Verbindung wird wie folgt dargestellt: Die Grignard-Verbindung (I) (aus Benzalfluoren durch Bromaddition, Bromwasserstoff-Abspaltung mit KOH und Umsetzung mit Mg gewonnen) wird an Fluorenon addiert. Anschließend an



die Hydrolyse überführt man III in die Halogen-Verbindung (mit HCl in Benzol) und spaltet das Halogen mit Quecksilber wieder ab. IV kristallisiert mit Kristallbenzol aus Benzol in grün-metallisch glänzenden Blättchen, die rot durchscheinen; Fp 222–224 °C. Aus Eisessig kann die Verbindung ohne Lösungsmiteleinbau erhalten werden, Fp 188–191 °C; braune Nadeln, die an Luft nur kurze Zeit beständig sind, im Gegensatz zu der Kristallbenzol enthaltenden Verbindung. (J. Amer. chem. Soc. 79, 4439 [1957]). — Wo. (Rd 82)

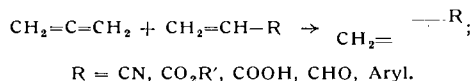
Eine einfache Synthese von L-Lysin geben M. Brenner und H. R. Rickenbacher an. Caprolactam wird über das α,α-Dichlorcaprolactam (Chlorierung mit SO₂Cl₂), α-Monochlorcaprolactam (Enthalogenierung durch Hydrierung mit Raney-Ni), α-Azidocaprolactam (mit NaN₃) in destillierbares α-Amino-caprolactam umgewandelt. Letzteres liefert durch Hydrolyse mit HCl ohne Nebenreaktion D,L-Lysin-dihydrochlorid. Die racemische Spaltung wird jedoch bereits auf der Stufe des α-Amino-caprolactams ausgeführt: Mit L-Pyrrolidincarbonsäure bildet die L-Form im Gegensatz zur D-Form ein leicht kristallisierendes L-L-Salz. Dieses wird

in Dioxan-Suspension mit HCl zerlegt, entstandenes α -Amino-caprolactam-hydrochlorid hydrolysiert und über das α -Dihydrochlorid das α -Lysin-monohydrochlorid gewonnen. Durch Modifizierung des Verfahrens (CH_3OH als Lösungsmittel, Racemisierung der hinterbleibenden α -Base und Wiederverwendung des Racemates) gelingt es, 70% der α -Base zu überführen. Die Gesamtausbeute an α -Lysin-monohydrochlorid beträgt rd. 35%. (Helv. chim. Acta 41, 181 [1958]). — Gä. (Rd 101)

Sehr hochmolekulares, thermoplastisches Polyäthylenoxyd („Polyox“) erreicht man durch Polymerisation von Äthylenoxyd mit SrCO_3 -Katalysatoren (0,1–5%) bei 70–110 °C. Man erhält nach Induktionszeiten von etwa 90 min nach wahrscheinlich anionischem (OH^- , HCO_3^- ?) Polymerisationsmechanismus Polymere vom Molegewicht $> 10^6$. Neuartig und überraschend ist deren hohe reduzierte Viskosität (1–10) im Vergleich mit anderen Polyäthern (0,1–0,5), ihre hohe Wasserlöslichkeit bei Zimmertemperatur (20proz. wäßrige Lösungen mit reduzierter Viskosität > 8 bilden elastische, nicht-klebrige, reversible Gele); aus H_2O läßt es sich mit einfachen Elektrolyten (KCl) aussalzen. Längeres Stehen in wäßriger Lösung, starkes Schütteln oder große Scherkräfte setzen die Viskosität herab, wahrscheinlich durch Entwinden und Verkleinern der langen Polymerketten. Kernresonanzspektrum und Röntgenuntersuchungen lassen auf Kristallinitätsgrade von $\sim 95\%$ schließen; — Fp 66 °C, Dichte 1,15–1,26. Die Wasserabsorption in trockenem Zustand ist sehr gering. Polyox eignet sich als Verdickungsmittel und Stabilisator, als wasserlösliches Verpackungsmaterial usw. (F. N. Hill, F. E. Bailey jr., J. T. Fitzpatrick, G. M. Powell, K. L. Smith, R. Van Cleave (Union Carbide and Carbon Corp., USA), Ind. Engng. Chem. 50, 5–16 [1958]). — Gä. (Rd 99)

Eine neue Synthese von α,β -Acetylen- und α,β -Olefinensäuren beschreibt L. A. Carpino. Erstere werden durch Überführung eines β -Ketoesters oder, weniger allgemein, einer α,β -Olefinensäure mit Hydrazin in das entspr. Pyrazolon, Halogenierung und Spaltung des 4,4-Dihalogen-pyrazolons mit verd. wäßrigem Alkali erhalten; z. B. Phenylpropionalsäure, Ausbeute 89%; Tetrolsäure, 76%. Zur Synthese von α,β -Olefinensäuren werden 4-substituierte 4-Halogen-2-pyrazolinon-(5)-Verbindungen mit verd. wäßrigem Alkali behandelt, wobei ein Gemisch der cis-trans-Isomeren resultiert. Diese sind durch fraktionierte NaHCO_3 -Extraktion einfach trennbar. Beispiele: α -Phenylzimtsäure, labile bzw. stabile Form, 35,7 bzw. 14,7%; α -Phenylcrotonsäure, 44,5 bzw. 8,0%; α -Methylzimtsäure, 21,6 bzw. 8,6%. (J. Amer. chem. Soc. 80, 599, 601 [1958]). — Ma. (Rd 88)

Die Synthese substituierter Alkylden-cyclobutane gelang H. N. Cripps, J. K. Williams und W. H. Sharkey durch Cycloaddition von Allenen an geeignet substituierte Olefine:



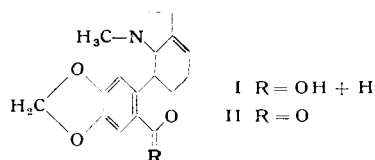
Die Methode ist allgemein zur Herstellung von 3-Alkylden-cyclobutanen geeignet. Beispiele:

3-Methylen-cyclobutan-carbonsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, Kp₂₁ 64 bis 65 °C, aus Allen und viel Acrylnitril (Ausbeute 60%);

Umsetzung von Allen mit Methylacrylat, Methacrylnitril, Methacrolein, Acrylsäure, Methyl-methacrylat, α -Acetoxy-acrylnitril Styrol, α -Methylstyrol, 1,1-Diphenyl-äthylen, 4-Vinylpyridin, Inden; 2,2-Dimethyl-3-methylen-cyclobutan-carbonsäurenitril (Kp₁₀₀ 111 °C) und 3-Isopropyliden-cyclobutan-carbonsäurenitril (Kp₁₀₀ 138 °C) aus 1,1-Dimethylallen und Acrylnitril.

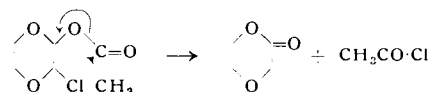
Die Alkylden-cyclobutane wurden in Cyclobutene, Alkylden-cyclobutene und andere Diene umgewandelt. (J. Amer. chem. Soc. 80, 751 [1958]; vgl. auch K. Alder u. O. Ackermann, Chem. Ber. 90, 1697 [1957]). — Ma. (Rd 90)

Die Konstitution von Masonin, einem neuen Amaryllidaceen-Alkaloid, klärten H.-G. Boit und W. Döpke auf. Aus den Zwiebeln von *Nerine masonorum* L. Bolus, einer in Südafrika heimische Pflanze, wurde neben den bekannten Alkaloiden Caranin, Lyeorin, Haemanthamin, Crinidin, Tazettin und Narcissidin eine neue Base, Masonin, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4$, Fp 180 °C, isoliert. Diese enthält



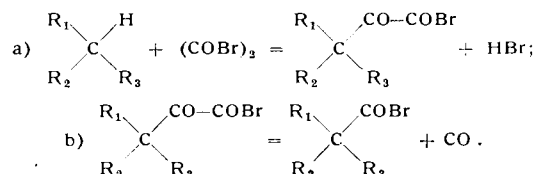
eine Methylendioxy-Gruppe und eine δ -Lacton-Funktion. Die Verbindung wird auch durch Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in schwefelsaurer Lösung aus der Lactol-Base Odulin (I) (90% Ausbeute) erhalten. Hieraus ergibt sich für Masonin Konstitution II. (Naturwissenschaften 45, 85 [1958]). — Ma. (Rd 91)

Eine neuartige Elimination von Acylchloriden aus p-Dioxan-Derivaten fanden R. K. Summerbell und H. E. Lunk. Wird 2-Chlor-3-acyl-p-dioxan auf 150 °C erhitzt, so findet allmählich (180–200 °C) Abspaltung von Acyl-chlorid statt, unter gleichzeitiger Bildung von p-Dioxanon. Letzteres wird durch Reaktion



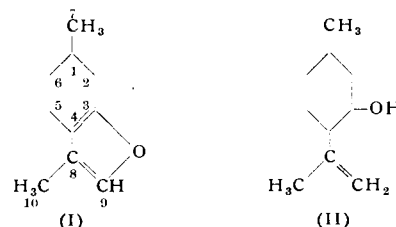
mit Phenyl-MgBr identifiziert, mit dem es α,α -Diphenyl-diäthylen-glykol, bzw. durch Ringschluß 2,2-Diphenyl-p-dioxan bildet. Damit ist p-Dioxanon leicht zugänglich geworden: trans-2,2-Dichlor-p-dioxan wird bei 170 °C mit wasserfreier Ameisensäure behandelt; man erhält über 2-Chlor-3-formoxy-p-dioxan HCl, CO, und zu 75% das p-Dioxanon. (J. Amer. chem. Soc. 80, 604 [1958]). — Gä. (Rd 102)

Carboxylierungen mit Oxalylbromid beschreiben W. Treibs und H. Ortmann. Während durch Oxalylechlorid nur wenige Monocarbonsäure-chloride carboxylierbar sind, lassen sich durch Oxalylbromid Halogenide von Mono- und Dicarbonsäuren leicht in Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren überführen. Das Verfahren ist auch auf andere Verbindungsklassen anwendbar. Die Reaktion verläuft in 2 Stufen:



Je nach den verwendeten Verbindungen und den Reaktionsbedingungen werden nach a) α -Ketocarbonsäuren oder nach b) Carbonsäuren bzw. deren Derivate (Ester, Amide) erhalten. Die Reaktion wurde bisher auf Olefine, Diene, Ketone, Aromaten, Azulen und Heterocyclen angewendet, wobei häufig schon das Zusammenbringen der Partner genügt. Beispiele: Cyclohexen \rightarrow Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1); 1-Methyl-cyclohexen \rightarrow 1-Methyl-cyclohexen-carbonsäure-(2); analog reagieren 1-Methyleyclopenten, Terpenkohlenwasserstoffe (Limonen, Pinen), Okten-(1), Dimethylbutadien; Cyclohexanon \rightarrow Cyclohexanon-o-carbonsäureester, Menthon \rightarrow Menthon-o-carbonsäureester, Styrol \rightarrow Zimtsäure, Inden \rightarrow Inden-carbonsäure-(2), Azulen \rightarrow Azulen-glyoxalsäure-(1) bzw. Azulen-carbonsäure-(1). Mit Oxalylechlorid verlaufen die analogen Carboxylierungen träger und mit schlechterer Ausbeute. (Naturwissenschaften 45, 85 [1958]). — Ma. (Rd 87)

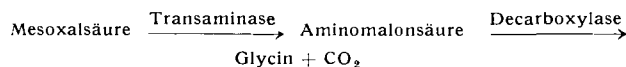
Menthofuran nennen H. Wienhaus und H. Dewein ein im ätherischen Öl der Pfefferminzblüte gefundenes Terpenoxyd, dessen Struktur als 3,6-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-cumaron (I) erkannt wurde. Eigenschaften des Menthofurans: Kp₇₆₀ 196 °C; Fp -17 °C; d_{20} 0,963; n_D^{20} 1,48519. Die Synthese von Menthofuran aus Isopulegol (II) (Isopulegoldibromid wurde mit Silberoxyd in wäßriger Aufschlämmung 96 h behandelt) bewies den Furan-Ring. (Chem. Ber. 91, 256 [1958]). — Ost. (Rd 93)



furan aus Isopulegol (II) (Isopulegoldibromid wurde mit Silberoxyd in wäßriger Aufschlämmung 96 h behandelt) bewies den Furan-Ring. (Chem. Ber. 91, 256 [1958]). — Ost. (Rd 93)

Alanin/Mesoxal(Ketomalon-säure)-Transaminase wurde von H. Nagayama, M. Muramatsu und K. Shimura zuerst in der Spinn-drüse der Seidenraupe, dann auch in Kaninchenleber und -herz, sowie in Rattenleber eindeutig nachgewiesen und aus letzterer durch Ammonsulfat-Fällung 18fach angereichert. Sie gehört zu den seltenen Transaminasen, die ihr pH -Optimum im Alkalischen besitzen (9 bis 9,2). Die Bildung des Transaminierungsprodukts, der Aminomalonsäure wurde genau verfolgt. Da das neue Enzym,

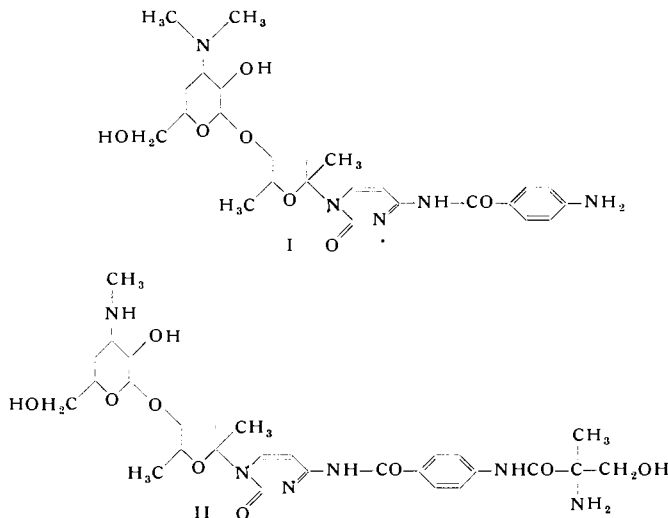
und auch die kürzlich entdeckte Aminomalonsäure-Decarboxylase¹⁾, bevorzugt in der Spinndrüse der Seidenraupe angetroffen werden, max. im fünften Verpuppungs-Stadium, dürfte die starke Glycin-Synthese dieses Organs wie folgt ablaufen:



(Nature [London] 181, 417 [1958]). —Mö.

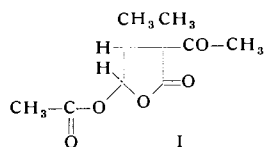
(Rd 83)

Plicacetin und Bamicetin, zwei neue Antibiotica, isolierten T. H. Haskell und Mitarbeiter neben dem bereits bekannten Amicetin aus der Kulturflüssigkeit von *Streptomyces plicatus*. Die drei chemisch sehr ähnlichen Antibiotica sind bei der experimentellen Mäusetuberkulose wirksam. Plicacetin (I), $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{O}_7$, Fp 160 bis 163 ° bzw. 222–225 °C, gibt bei alkalischer Hydrolyse Cytosamin und p-Amino-benzoesäure, Bamicetin (II), $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_9$, Fp 240–241 °C (Zers.), beim sauren Abbau Cytimidin und das Mono-



methylamino-glykosid Bamicetin. Hieraus folgen die Konstitutionen I und II. (J. Amer. chem. Soc. 80, 743, 747 [1958]). —Ma. (Rd 89)

Acetomyein (I), ein Stoffwechselprodukt von Actinomyeten (aus *Streptomyces ramulosus* sp. nov.) wurde von V. Prelog und Mitarb. isoliert (a), charakterisiert (b) und in seiner Konstitution aufgeklärt (c). a: Extraktion der Kulturfiltrate mit Essigester ergab gut kristallisiertes, farbloses, schwach antibiotisch wirksames I, Fp 115 °C. b: IR-Spektrum zeigt 3 Carbonyl-Gruppen, aber keine OH-Bande; I bildet ein Hydrazon, reagiert nicht mit Acetanhydrid/Pyridin, noch mit Tetranitromethan, noch läßt es sich

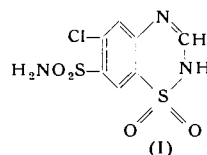


hydrieren. Es wurden 4 C-Methyl- und 1 Acetoxy-Gruppe nachgewiesen. c: Durch alkalische Hydrolyse (zu 2,3-Dimethylecypenten(2)-on(1), CO_2 und CH_3COOH) sowie Hydrolyse mit N-acetatlösung (zu α,β -Dimethyl-lävulinalehyd) und Reduktion mit NaBH_4 (zu α,β -Dimethyl- α -(1-hydroxyäthyl)-butyrolacton) wurde die für einen Naturstoff ungewöhnliche Konstitution I abgeleitet. (Helv. chim. Acta 41, 216, 220 [1958]). —Gä. (Rd 97)

Über die endgültige Heilung großer Yoshida-Sarkome bei Ratten durch N-Oxyd-Lost berichten H. Druckrey, D. Schmähl und W. Dischler. Das Gewicht der Tumore betrug jeweils etwa 20 g, d. h. rund 10 % des Tiergewichts. Gegeben wurden viermal 10 mg/kg Bis-[β -chlor-äthyl]-methylamin-oxyd (N-Oxyd-Lost). Die Tumore bildeten sich darauf innerhalb von acht Tagen ausnahmslos vollständig zurück, 30 Tage nach Behandlung war sogar das Haar-kleid praktisch wieder normal. Die Tiere erwiesen sich als völlig gesund und normal fortpflanzungsfähig. Ihre Lebensdauer entsprach der gesunder Ratten. Auch die Hälfte der Dosis führte noch in allen Fällen zu endgültigen Heilungen. Die mittlere letale Dosis für N-Oxyd-Lost beträgt an Ratten 66 mg/kg. (Dtseh med. Wschr. 83, 489 [1958]). —Bo. (Rd 144)

¹⁾ K. Shimura, H. Nagayama u. A. Kikuchi, Nature [London] 177, 935 [1956]; siehe auch diese Ztschr. 68, 530 [1956].

Ein wirksames orales Diureticum wurde von K. H. Beyer jr., J. E. Baer, H. F. Russo und R. Noll (Merek, West Point/Pa., USA) im 6-Chlor-7-sulfamyl-1.2.4-benzothiadiazin-1.1-dioxyd gefunden.



In seiner Wirkung ist es viel weniger den üblichen Kohlensäure-Anhydrase-Hemmstoffen vom Sulfonamid-Typ zu vergleichen, als den Organo-Hg-Verbindungen. Denn es bewirkt in erster Linie gleichmäßig eine Ausscheidung von Na^+ und Cl^- , in zweiter Linie eine solche zurückgehaltenen Wassers. Der Wirkungsmechanismus dürfte allerdings von dem der Organo-Hg-Verbindungen verschieden sein. (Science [Washington] 127, 146 [1958]). —Mö. (Rd 84)

Notwendigkeit der Glutaminsäure (I) für die Photosynthese haben O. Warburg und G. Krippahl bewiesen. Daß die Glutaminsäure, von der *Chlorella* etwa 1 % ihres Trockengewichtes in loser Bindung enthält, mit der Photosynthese der *Chlorella* eng zusammenhängt, war nach früheren Versuchen schon wahrscheinlich geworden¹⁾. Gibt man zu *Chlorella* soviel Fluorid, daß dessen Konzentration in der Suspension $\sim n/1000$ ist, so wird I unter anaeroben Bedingungen in CO_2 und γ -Aminobuttersäure gespalten; leitet man dann O_2 ein, so wird I wieder aufgebaut. So kann man durch Wechsel von anaeroben und aeroben Bedingungen lebender *Chlorella* ihre Glutaminsäure in kurzer Zeit fortnehmen und wiedergeben. Mißt man gleichzeitig die Photosynthese, so zeigt sich, daß $n/1000\text{-F}^-$ die Photosynthese nur anaerob, nicht aber aerob hemmt. Zerfall der Glutaminsäure und Hemmung der Photosynthese, Synthese von Glutaminsäure und Wiederanstieg der Photosynthese sind Vorgänge, die gleichzeitig und in gleichem Maß auftreten. Die chemischen Reaktionen von I im Mechanismus der Photosynthese sind jedoch noch unbekannt. (Z. Naturforsch. 13b, 63 [1958]). —Gä. (Rd 100)

Erhöhte 5-Hydroxyindolessigsäure-Ausscheidung im Harn nach Bananen-Genuß fanden J. A. Anderson, M. R. Ziegler und D. Doeden. 50 bis 100 g Bananen täglich erhöhen bei Affen die Ausscheidung der Säure auf das 5- bis 30fache des normalen Tageswerts; bei malignem Carcinoid des Menschen²⁾ können allerdings in extremen Fällen noch 10- bis 20mal höhere Werte gefunden werden. Auch bei zwei an Phenylketonurie leidenden, Phenylalanin-arm ernährten kindlichen Patienten wurde nach Genuß von 300 g Bananen täglich eine Erhöhung der 5-Hydroxyindolessigsäure-Ausscheidung (6- bis 8fach) beobachtet. Diese Befunde lassen sich nicht (zumindest nicht allein) auf einen erhöhten Gehalt der Bananen an Tryptophan zurückführen, aus dem 5-Hydroxyindolessigsäure über 5-Hydroxy-tryptamin (Serotonin) entsteht. Es wäre denkbar, daß die wirksame Substanz der Bananen den normalen Abbau des Tryptophans blockiert, oder den anomalen erheblich begünstigt. Jedenfalls konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß dieser anomale Weg auch wirklich durchlaufen wird, da die gleichzeitige Verabreichung relativ großer Dosen von Iproniaid, eines sowohl *in vitro* wie *in vivo* wirksamen Hemmstoffs³⁾ der Monoamin-oxydase (die Serotonin zu 5-Hydroxyindolessigsäure oxydativ desaminiert), die erhöhte 5-Hydroxyindolessigsäure-Ausscheidung bei Affen wie bei Menschen vollständig wieder normalisiert. (Science [Washington] 127, 236 [1958]). —Mö. (Rd 105)

Tetrahydrofolsäure ist zur biologischen Hydroxylierung von Phenylalanin zu Tyrosin notwendig, fand S. Kaufman, der schon früher zeigte⁴⁾, daß das hierzu erforderliche Enzym-System aus mindestens 2 Enzym-Proteinen, O_2 , hydriertem Coenzym II, und einem weiteren, in Rattenleber vorkommenden Faktor besteht. Beim Vergleich dieses Cofaktors mit Tetrahydrofolsäure, die nicht durch andere Glieder der Folsäure-Gruppe ersetzt werden konnte, fand man, daß nur der natürliche Faktor als Katalysator wirkt, Tetrahydrofolsäure jedoch offenbar lediglich stöchiometrisch reagiert. Das Wesentliche des neuen Befundes besteht darin, daß die Beteiligung eines Gliedes der Folsäure-Gruppe erstmals bei einer biologischen Hydroxylierung nachgewiesen worden ist, daß also diese Glieder nicht allein als Kofaktoren des „ C_1 “-Stoffwechsels fungieren. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 27, 428 [1958]). —Mö. (Rd 107)

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 69, 630 [1957].

²⁾ Näheres s. diese Ztschr. 68, 595 [1956].

³⁾ E. A. Zeller u. J. Barsky, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 81, 459 [1952].

⁴⁾ S. Kaufman, Biochim. Biophys. Acta 23, 445 [1957]; J. biol. Chemistry 226, 511 [1957]; Federation Proc. 16, 203 [1957].

Die biologische Aromatisierung der Hexahydro-benzoesäure, die bisher nur am ganzen Tier oder mit Gewebeschnitten beobachtet werden konnte¹⁾, vermochten jetzt Ch. Miloma, H. S. Posner und F. Leonard erstmals auch mit Zell-Partikeln, und zwar mit Mitochondrien aus Meerschweinchen-Leber in Gegenwart von α -Ketoglutaräure, Mg^{2+} , Adenosintriphosphorsäure, Cytochrom c, Glycin und O_2 zu erzielen und in ihrem Mechanismus teilweise aufzuklären. Obwohl ein Zusatz von Coenzym A als unnötig befunden wurde, ließ sich zeigen, daß als erstes Zwischenprodukt Hexahydro-benzoyl-coenzym A entsteht, und daß erst diese „aktivierte Hexahydrobenzoesäure“ die Aromatisierung erleidet. Der Zusatz von Glycin beschleunigte die Oxydation erheblich, da das Oxydationsprodukt: Benzoyl-coenzym A, dadurch als Hippur-

¹⁾ Siehe z. B. C. T. Beer, F. Dickens u. J. Pearson, Biochemic. J. 48, 222 [1951].

säure abgefangen wird. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 27, 156 [1958]). — Mö. (Rd 106)

Den Mechanismus eines neuen von der Muskelkontraktion verschiedenen Kontraktionszyklus untersuchte H. Hoffmann-Berling an Geißeln von *Vorticella gracilis*. Diese kontrahieren in ATP-freier Reaktion, wenn man ihnen Ca^{2+} zusetzt, und erschlaffen, wenn ihnen das Ca^{2+} wieder entzogen oder ATP zugesetzt wird. Gleichzeitige Anwesenheit von Ca^{2+} und ATP bewirkt einen rhythmischen Wechsel von Kontraktion und Erschlaffung. ATP wird dabei gespalten. Es wird angenommen, daß die Kontraktion erfolgt, weil negative Überschußladungen des kontraktile Proteins durch Ca^{2+} blockiert werden, und daß die thermodynamisch unfreiwillige Erschlaffung der Energielieferung durch ATP-Spaltung bedarf. (Biochim. Biophys. Acta 27, 247 [1958]). — Hg. (Rd 96)

Literatur

Neuere Anschauungen der organischen Chemie. Organische Chemie für Fortgeschrittene. Von Eugen Müller. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957. 2. Aufl., XII, 550 S., 71 Abb., geb. DM 59.60.

16 Jahre nach der 1. Auflage legt der Autor jetzt eine zweite vor, die in wesentlichen Stücken ein neues Buch ist. Wie schon im Untertitel zum Ausdruck gebracht, handelt es sich nicht um eine Monographie der theoretischen organischen Chemie, sondern um eine lehrbuchartige Schau des Gesamtgebietes der organischen Chemie unter Betonung der theoretischen Aspekte. Das Werk wendet sich an einen breiten Leserkreis, nämlich die Gesamtheit der Chemiestudenten, aber es vermittelt auch dem alten Praktiker einen Begriff vom Wert theoretischer Betrachtung. Das Buch vermeidet die Überschneidung mit dem üblichen Lehrstoff nicht, wie etwa die ausführliche und elementare Behandlung der Stereochemie dardut, aber es bietet in vorzüglicher Diktion, zuweilen gar in kurzweiliger Plauderei, das Material in einem anderen Schnitt. Daß die lobenswerte Beschränkung des Umfangs mit einer recht willkürlichen Stoffauswahl erkauft werden mußte, betont der Autor schon im Vorwort. Es sei daher ohne Protest hingenommen, daß z. B. das Isodiazomethan (S. 452/54) mehr Platz beansprucht als die nucleophilen und radikalischen aromatischen Substitutionen zusammen. Daß diese Beschränkung häufig auch den Verzicht auf den Tiefen aspekt einschließt, ist unvermeidlich.

Die einfache, doppelte und dreifache Atombindung bilden das Einteilungsprinzip, in das sich nun die CH-, CC-, C-Halogen-Bindung usf. einordnen. Es spricht für das Buch, daß diese Systematik nicht bis zum Extrem geführt, sondern häufig didaktischen Gründen geopfert wird. So findet man etwa die Nitrierung der Alkane (S. 313) bei der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung oder die Wagner-Meerwein-Umlagerung (S. 365/72) im Anschluß an die Friedel-Crafts-Synthese im Benzol-Kapitel abgehandelt; allerdings muß verwirren, die Arin-Chemie (S. 386/87) unter den elektrophilen statt unter den nucleophilen aromatischen Substitutionen anzutreffen.

Besonders gelungen erscheinen die großen Kapitel über CC-Doppel- und Dreifachbindung. Recht verdientvoll sind die Ausführungen über die in den Lehrbüchern stiefmütterlich behandelten Stevens-, Sommelet- und Wittig-Umlagerungen (S. 406/10) sowie die Besprechung der Reaktionen stabiler Radikale am Beispiel der vom Autor bearbeiteten Aroxyle (S. 392/95). An einigen Stellen hätte man sich vielleicht eine noch stärkere Entschlackung der ersten Auflage gewünscht. Sollte man nicht dem alternierenden Substituenteneffekt (S. 104/05) oder der Strukturisomerie der aromatischen Diazoverbindungen (S. 462/65, 476/79) den Staub gönnen, der sie seit Jahren deckt?

In dem sonst wohlgeglückten Gesamtbild findet man gewissermaßen eine Farbe unterbetont, die allerdings dem Rezensenten wesentlich erscheint: Die chemische Kinetik! Von den didaktischen Vorteilen der Energieprofile und Reaktionskoordinaten wird nicht Gebrauch gemacht. Übergangszustand und Zwischenstufe werden nicht streng unterschieden, sondern mehr oder minder synonym verwendet (z. B. S. 117, 170, 360, 377). Kann man die Orientierungsregeln der aromatischen Substitution (S. 374/85) ohne partielle RG-Konstanten noch modern darstellen? Eine Scheidung kinetischer und thermodynamischer Termini würde auch ein Verständnis der sog. Doppelbindungsregel nach O. Schmidt (S. 189/90) ermöglicht haben.

Schätzenswert ist der Mut zum „persönlichen Kolorit“, zur privaten Spekulation. So etwa, wenn der Autor die angeregten Zustände des Äthylens der Deutung des reaktiven Verhaltens zugrundelegt (S. 158), wenn er die Claisen-Kondensation „radikalisch anspringen“ läßt (S. 285) oder wenn er die Acidität des Azomethans mit der Hyperkonjugation in Zusammenhang bringt (S. 399/400). Ob man noch die Möglichkeit bejahen kann, „daß

eine Reaktion ionisch beginnt und radikalisch endet“ (S. 112), sei dahingestellt.

Ein kleines „kritisches Register“ sei auf die ionische Substitution der C-Hal-Bindung (S. 106/26) beschränkt. S. 107, 120: Die unglückliche Formulierung der solvatisierten Carbonium-Ionen führt notwendig zur Verwechslung von Solvation und Solvolyse. S. 115: α -Carboxyl fördert nicht, sondern hemmt die Ionisation von R-Hal. Eine α -Lacton-Formel der Zwischenstufe würde eine gemeinsame Interpretation bei α , β - und γ -Halogen-carbonsäuren gestatten. S. 118: Das Resultat von Wallis und Adams konnte von Wittig (1950) nicht bestätigt werden; nach den negativen Versuchen von Tarbell zur Konfigurationserhaltung bei Bildung metall-organischer Verbindungen findet sich der positive von Letsinger (1950) nicht erwähnt. S. 121: Für die Äthanolyse bedarf es des RO-Anions nicht, das im sauren Medium auch kaum vorhanden ist. S. 121: Auch mit Solvation ist die Ionisation von R-Hal noch kräftig endotherm. S. 122: Der Autor spricht von Übergängen zwischen S_N1 und S_N2 , formuliert diese dann aber doch mit $S_N1 + S_N2$; die moderne Auffassung des Kontinuums der Zwischenmöglichkeiten (Winstein, Doering, Ingold) fehlt. S. 124: Wenn Neopentylchlorid in Wasser rasch nach S_N1 reagiert, ist nicht einzusehen, warum in starker Natronlauge langsam S_N2 stattfinden soll; letztere kommt gar nicht zum Zug (Ingold 1946).

Die zweite Auflage wird dem Müllerschen Buch viele neue Freunde hinzuerwerben. Ausstattung und Formeldruck verdienen hohes Lob und bedingen wohl auch den angesichts des breiten Leserkreises relativ hohen Preis.

R. Huisgen [NB 399]

Oxine and its Derivatives, von R. G. W. Hollingshead. Butterworths Scientific Publications, London 1954/56. In 4 Bänden. X, VI, VI, VI, 1211 S., geb. £ 2.20 pro Band.

Dieses Nachschlagewerk faßt die gesamte Literatur über 8-Oxychinolin (Oxin) und seine Derivate zusammen. Der Autor, Mitarbeiter von The British Drug Houses Ltd., hat eigene präparative und analytische Arbeiten über Derivate des 8-Oxychinolins veröffentlicht und wurde, wie Irving in einer Einführung erwähnt, im Verlaufe von Literaturstudien zur Abfassung des Werkes angeregt. Der letzte Band enthält nahezu zur Hälfte Nachträge von Veröffentlichungen, die seit der Drucklegung der ersten beiden Bände erschienen sind.

Die Wiedergabe der in der Literatur vorherrschenden Veröffentlichungen aus dem Bereich der analytischen Chemie nimmt den breitesten Raum ein. Es folgen die Behandlung präparativer Arbeiten und physikalisch-chemischer Untersuchungen (diese unter Betonung der für die analytische Chemie wichtigen Daten) und die angewandte Chemie der Oxine, ihrer Derivate usw. Letztere umfaßt neben einigen technischen Verwendungen hauptsächlich ihre Anwendung als Bakterizide, Fungizide und Amöbizide in der Medizin sowie als Fungizide und gelegentlich auch als Germizide im Pflanzen- und Materialschutz. Grundlegenden Untersuchungen und theoretischen Erörterungen über die bakteriziden und fungiziden Wirkungen des Oxins und der abgeleiteten Verbindungen einschließlich der Metalloxinate ist ein besonderes Kapitel gewidmet.

Von den 46 Kapiteln befassen sich vier mit dem Oxin (Einkauf, Herstellung, Physikal. Eigenschaften, Chemische Eigenschaften u. die analyt. Anwendung des Oxins). Es folgen 27 Kapitel über einzelne Metallverbindungen des Oxins (präparative, physikalisch-chemische, analytische Behandlung, nicht-analytische Anwendung), je ein Kapitel über Reaktionen des Oxins mit verschiedenen Metallen, über die Bestimmung von Phosphat und Kieselsäure sowie über die Abtrennung störender Verunreinigungen bei der Bestimmung von Beryllium. Den Abschluß des Teiles I (Band I und II) bildet ein Kapitel über die nichtanalytischen Anwendungen des Oxins. Als Anhang