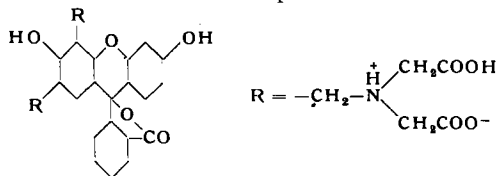


**Zur Reaktion des Phosphortrifluorid-borans mit Ammoniak.** Während bei der Reaktion zwischen Phosphortrifluorid-boran und Trimethylamin eine einfache Basenverdrängung unter Bildung von Phosphortrifluorid und N-Trimethyl-borazan abläuft, tritt bei der Reaktion zwischen Phosphortrifluorid-boran und Ammoniak Ammonolyse der P-F-Bindung ein, wobei die Verbindung  $(\text{H}_2\text{N})_3\text{PBH}_3$ , Phosphortriamid-boran, entsteht. Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die neue Verbindung  $(\text{H}_2\text{N})_3\text{PBH}_3$  der Raumgruppe  $P2_1/c$  angehört. Das Phosphor-Atom wird von einem Bor- und drei Stickstoff-Atomen in nahezu regulär-tetraedrischer Anordnung umgeben. Die Bindungsabstände wurden zu  $\text{P-N} = 1,66 \pm 0,01 \text{ \AA}$  und  $\text{P-B} = 1,88 \text{ \AA}$  bestimmt. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 33 M/34 M, Nr. 86/87). — Ko. (Rd 697)

**Die Synthese und Reduktion von B-Trichlor-borazol** beschrieben R. F. Leifield und L. F. Hohmstedt. Gleiche Volumina Bortrichlorid und Ammoniak werden in einem Borsilicatglas-Rohr bei  $100^\circ\text{C}$  umgesetzt. Hierbei entsteht eine feste weiße Masse, die zu 65 % ihres Gewichts aus B-Trichlor-borazol,  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$  (I), besteht. I wird aus dem Rohprodukt durch Vakuumsublimation gewonnen. Die Reduktion von I zu Borazol (II) gelingt mit Natrium-triisopropoxy-hydrogenborat,  $\text{Na}[\text{HB}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_3]$  (III), in Isopropylborat als Lösungsmittel. Die Reduktionslösung wird durch längeres Kochen unter Rückfluß von Natriumhydrid mit überschüssigem Isopropylborat (der Überschuß dient als Lösungsmittel) erhalten. Nach dieser Methode wurde nahezu reines Borazol in etwa 20proz. Ausbeute gewonnen. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 35 M, Nr. 90). — Ko. (Rd 696)

**Ozon-Fluorid oder Tri-Sauerstoff-difluorid,  $\text{F}_2\text{O}_3$ ,** stellten A. D. Kirshenbaum und A. V. Grosse erstmals rein her und bewiesen damit die bisher nicht gesicherte Existenz dieser von Aoyama und Sakuraba 1938 gefundenen Verbindung. Die Synthese gelingt durch Einwirkung einer Hochspannungsentladung (2100–2400 V, 25–30 Milliamp) auf ein strömendes  $\text{O}_2$ - $\text{F}_2$ -Gemisch (Molverhältnis 3:2) bei  $77^\circ\text{K}$  oder  $90^\circ\text{K}$  und  $12 \pm 1 \text{ mm}$  Gesamtdruck. Die Ausbeute ist quantitativ.  $\text{F}_2\text{O}_3$  bildet eine tief blutrot gefärbte Flüssigkeit, die bei  $83^\circ\text{K}$  fest wird und sich bei ca.  $116^\circ\text{K}$  und höher zu  $\text{O}_2$  und  $\text{F}_2\text{O}_2$  zersetzt. Es ist eine endotherme Verbindung und eines der stärksten Oxydationsmittel.  $\text{F}_2\text{O}_3$  übertrifft  $\text{F}_2$ ,  $\text{F}_2\text{O}$  oder Gemische von  $\text{O}_2$  und  $\text{F}_2$  hinsichtlich Reaktionsfähigkeit. (J. Amer. chem. Soc. 81, 1277 [1959]). — Ma. (Rd 708)

**3,6-Dihydroxy-2,4-bis-[N,N-di-(carboxymethyl)-aminoethyl]-fluoron für die Ultramikrobestimmung von Ca** synthetisierten D. F. Hoelzl-Wallach, D. M. Surgenor, J. Soderberg und E. Delano. Man erhält die Verbindung,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{13} \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ , durch Kondensation von Imino-diessigsäure, Formaldehyd und Fluorescein in wäßrig-äthanolischer Lösung bei  $70^\circ\text{C}$ . Die Verbindung eignet sich als Fluoreszenz-Indikator für die komplexometrische Titration von



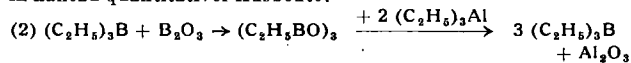
Ca in Mengen von 1 bis 4  $\gamma$  sowie zu dessen Bestimmung in  $\gamma$ -Mengen durch Fluoreszenzmessung. Mg und Phosphat stören unter den angewendeten, stark alkalischen Bedingungen nicht. Fe, Cu und Co können mittels Cyanids und Triäthanolamins ausgeschaltet werden. (Analytic. Chem. 31, 456 [1959]). — Ma. (Rd 681)

**Organisch gebundener Sauerstoff in Steinkohle** läßt sich nach W. Rademacher und A. Hoverath zuverlässig bestimmen, wenn man die störenden mineralischen Bestandteile (außer Pyrit) durch Behandlung der gemahlenden Kohle mit Flußsäure und Salzsäure (je 1 h bei Raumtemperatur) vorher entfernt. Nach dem Trocknen wird die entmineralisierte Probe bei  $1050^\circ\text{C}$  im Stickstoff-Strom pyrolytisch zersetzt. Der dabei gebildete Sauerstoff reagiert bei  $1100^\circ\text{C}$  mit Gasruß zu CO, das mit Jodpentoxyd zu  $\text{CO}_2$  oxydiert wird. Man bestimmt entweder das absorbierte  $\text{CO}_2$  gravimetrisch oder das freigesetzte, in KJ-Watte aufgefangene Jod maßanalytisch. (Brennstoff-Chemie 40, 97 [1959]). — Hg. (Rd 712)

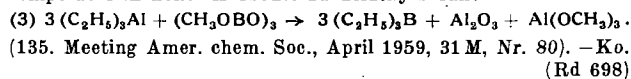
**Synthesen von Trialkylboranen** beschrieb E. C. Ashby. N-Triäthyl-borazan reagiert bei  $200^\circ\text{C}$  leicht mit  $\alpha$ -ungesättigten Olefinen unter Bildung der Trialkylborane in hoher Ausbeute:

(1)  $\text{BH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3 \text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{B}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})_3 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Das  $\beta$ -ungesättigte Olefin Hexen(2) liefert unter Isomerisierung Tri-n-hexylboran. Bei niedrigsiedenden Olefinen arbeitet man am

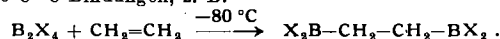
besten im Autoklaven, mit hochsiedenden Olefinen unter Rückfluß. Aluminiumtriäthyl und Bortrioxyd liefern bei 160 bis  $200^\circ\text{C}$  nur geringe Ausbeuten an Triäthylboran. Wird das Bortrioxyd jedoch mit Triäthylboran vorbehandelt, so bildet das hierbei entstehende Triäthylboroxol bei der anschließenden Reaktion mit Aluminiumtriäthyl schon bei Zimmertemperatur Triäthylboran in nahezu quantitativer Ausbeute:



Triäthylaluminium reagiert mit Trimethoxyboroxol bei Zimmertemperatur in hoher Ausbeute zu Triäthylboran:



**Das Verhalten der Dibor-tetrahalogenide gegen ungesättigte organische Verbindungen** untersuchten P. Ceron, J. E. Frey, H. I. Schlesinger und G. Urry.  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{B}_2\text{F}_4$  addieren sich an ungesättigte C-C-Bindungen, z. B.

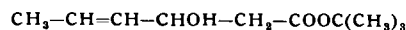


Die Addition von  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  gelingt nicht, wenn Cl oder F am doppelt gebundenen C stehen. Halogen in Allyl-Stellung verhindert die Addition nicht, macht aber das Reaktionsprodukt instabil. Weiter von der Doppelbindung entferntes Cl verhindert weder die Anlagerung, noch veranlaßt es eine Instabilität des Anlagerungsprodukts. 1,3-Butadien kann ein oder zwei Moleküle  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  addieren, je nach dem Verhältnis der Ausgangsprodukte; beide Addukte sind instabil. Acetylen liefert mit  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  nur ein 1:1-Addukt, das trotz der noch vorhandenen Doppelbindung keine weitere Addition eingeht. Die Additionsverbindungen zwischen Olefinen und  $\text{B}_2\text{F}_4$  können sowohl durch direkte Addition als auch durch Reaktion der  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ -Addukte mit  $\text{SbF}_5$  erhalten werden. Die direkte Addition von  $\text{B}_2\text{F}_4$  verläuft im allgemeinen langsamer als die von  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  und wird in einigen Fällen durch die Katalyse der Olefin-Polymerisation durch  $\text{B}_2\text{F}_4$  erschwert. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 27 M, Nr. 70). — Ko. (Rd 699)

**Fluoracetylen** stellten W. J. Middleton und W. H. Sharkey aus Difluormaleinsäure-anhydrid bei  $650^\circ\text{C}$  und 5 bis 7 mm Hg in quantitativer Ausbeute dar. Es ist ein farbloses Gas ( $\text{Fp} = -196^\circ\text{C}$ ,  $\text{Kp} = \text{etwa } -80^\circ\text{C}$ ), im flüssigen Zustand hochexplosiv. Beim Einleiten in wäßrige  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ - oder  $\text{AgNO}_3$ -Lösung entstehen die entspr. Fluoracetylen-Metall-Salze, die sich beim Erwärmen zersetzen oder detonieren. Mit Brom reagiert Fluoracetylen unter Feuererscheinung; läßt man es unter Atmosphärendruck 2 Wochen im Dunkeln stehen, so bildet sich etwas 1,2,4-Trifluorbenzol neben einem gelbbraunen Polymeren. (J. Amer. chem. Soc. 81, 803 [1959]). — Hg. (Rd 688)

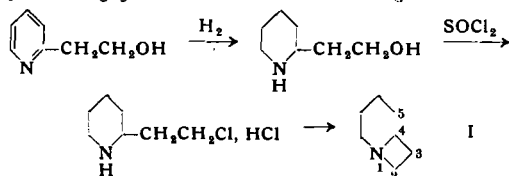
**Bifuran-dion**, ein interessantes ungesättigtes Dilacton, synthetisierten J. C. Sauer, R. D. Cramer, V. A. Engelhardt, T. A. Ford, H. E. Holmquist und B. W. Howk. Die Verbindung entsteht aus 2 Mol Acetylen und 4 Mol CO bei  $90$ – $120^\circ\text{C}$  und  $100$ – $1000 \text{ atm}$ . Die Reaktion wird in inerten Lösungsmitteln in Gegenwart katalytischer Mengen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  vorgenommen. Die Ausbeuten erreichen, bezogen auf Acetylen, bis zu 70 %. Das trans-Isomere, trans- $\Delta^{2,2'}$  (5H-5'H)-Bifuran-dion-(5,5') (I), entstand in den meisten der geprüften Lösungsmittel. Die cis-Form ist am vorteilhaftesten durch quantitative Isomerisierung des trans-Isomeren in heißer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu erhalten. Katalytische Hydrierung (Pt) des Dilactons liefert Korksäure. Kondensation mit Butadien und Aromatisierung führt zu Biphthalyl. Analoge Dilactone wurden aus Alkyl- und Aryl-substituierten Acetylenen synthetisiert. (135. Meeting Amer. chem. Soc., 1959, Nr. 87, 55-O). — Ma. (Rd 665)

**Eine neue einfache Synthese für Sorbinsäure** fand Yvonne Maroni-Barnaud. Man setzt 1 Mol tert.-Butylacetat, das in der gleichen Menge Äther gelöst ist, mit 1 Mol Isopropylmagnesiumchlorid um. Sobald die Propan-Abspaltung nachläßt, wird schnell  $\frac{1}{2}$  Mol Crotonaldehyd in der gleichen Gewichtsmenge Äther hinzugegeben und anschließend noch 3 h unter Rückfluß gekocht.



Man kann den Hydroxyester (I) in 60–70-proz. Ausbeute durch fraktionierte Destillation erhalten. Durch 1 h Kochen bei Gegenwart von konz. HCl in Dioxan entsteht quantitativ trans-trans-Sorbinsäure vom  $\text{Fp } 135^\circ\text{C}$ . (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 248, 1349 [1959]). — Ost. (Rd 692)

Über Synthese und Polymerisation von Conidin berichten F. C. Kornfeld, E. R. Lavagnino, R. R. Chauvette und W. N. Cannon. Die bisher unbekannte Verbindung Conidin (I) und mehrere 2-, 6-, 7- und 8-Alkyl-Derivate wurden auf dem angegebenen Weg aufgebaut. Ein Versuch zur I-Synthese durch intramolekulare Cyclisierung von 2-β-Hydroxyäthyl-piperidin in Gegenwart von Raney-Ni gab α-Pipecolin. I polymerisierte bei langem Stehen. Die Polymerisation zu Poly-I verlief bei Raumtemperatur relativ rasch, wenn Spuren von Alkylhalogenid oder, besser, BF<sub>3</sub>-Ätherat als Katalysator zugegen waren. Die Umwandlung in die Polybase



verläuft offensichtlich nach einem ähnlichen Ionen-Mechanismus wie die Äthylenimin-Polymerisation. (135. Meeting Amer. chem. Soc., 1959, Nr. 47, 31-O). — Ma. (Rd 668)

D- und L-Polyconidin, als Isotaktisches Polyamin, erhielten C. C. Price und M. S. Toy. Zerlegung von D,L-2-(β-Hydroxyäthyl)-piperidin-D-10-campfersulfonat, Fp 124 °C, in das D-D' und L-L'-Salz, Fp 168 °C und 142 °C, durch Kristallisation aus Äthanol-Äther und Verseifung gab die D- und L-Form der freien Base, Fp 69 °C [α]<sub>D</sub> ± 11,0°, die über 2-(β-Chloräthyl)-piperidin in D- und L-Conidin, Fp 135°, [α]<sub>D</sub> ± 71°, umgewandelt wurden. Polymerisation der D- und L-Form mit BF<sub>3</sub>-Ätherat als Katalysator, lieferte in 1–2 Wochen bei Raumtemperatur in guter Ausbeute isotaktisches D- und L-Polyconidin, Fp 94°, [η] 0,35–0,45. Die isotaktischen Polymeren gaben scharfe Röntgen-Pulver-Diagramme und konnten zu Fasern gezogen werden. Die D-Form lieferte ataktisches Polyamin, das bei Raumtemperatur weich und klebrig war. (135. Meeting Amer. chem. Soc., 1959, Nr. 48, 31-O). — Ma. (Rd 667)

Den TiCl<sub>4</sub>-Trisobutyl-Al-Komplex als Cyclisierungskatalysator für Acetylen-Verbindungen untersuchten B. Franzus, P. J. Canterino und R. A. Wickliffe. Während bisher mit diesem Katalysator bei der Polymerisation von Acetylen-Verbindungen nur Hochpolymere erhalten worden sind, gelang nun bei Einhaltung eines bestimmten TiCl<sub>4</sub>-(i-Bu)<sub>3</sub>Al-Verhältnisses die Trimerisierung symmetrischer Acetylen-Derivate zu hexasubstituierten Benzolen:



Diphenyl-acetylen trimerisierte mit einem Katalysator<sup>1</sup> vom TiCl<sub>4</sub>/(i-Bu)<sub>3</sub>Al-Verhältnis 1/1 bis 1/3 zu Hexaphenyl-benzol. Dimethylacetylen lieferte beim Verhältnis 1/1,8 100% Hexamethylbenzol, Fp 161–162 °C, Diäthyl-acetylen Hexaäthylbenzol, Fp 127–128 °C. Der katalytische Charakter der Reaktion ergibt sich aus der Bildung von 17 Mol Cyclisierungsprodukt/Mol Katalysator. (J. Amer. chem. Soc. 81, 1514 [1959]). — Ma. (Rd 706)

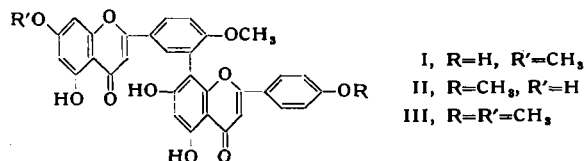
Den Mechanismus der Reaktion von Methylen mit der C–H-Bindung untersuchten W. von E. Doering und H. Prinzbach. Die Photolyse von Diazomethan in <sup>14</sup>C<sub>11</sub>-2-Methylpropen-(1) führt vorwiegend zu <sup>14</sup>C<sub>11</sub>-2-Methylbuten-(1), gleichgültig ob die Reaktion in der flüssigen oder in der Gasphase vorgenommen wird. Dieser Befund ist der erste eindeutige Hinweis auf Reaktionsmechanismen, die unter direkter Einfügung von Methylen in die C–H-Bindung verlaufen. Beim Arbeiten in der Gasphase wiedergewonnenes 2-Methylpropen zeigte eine geringfügige, 2-Methylbuten-(1) eine 8proz. Radioaktivitätsverteilung auf andere C-Atome, die für eine Beteiligung freier Radikale an einer Nebenreaktion spricht. (Tetrahedron 6, 24 [1959]). — Ma. (Rd 707)

Die Synthese der Abequose (3,6-Bisdesoxy-D-galactose) gelang O. Westphal und St. Stirm. 3-Desoxy-D-galactose wurde mit Methanol/HCl in ein Gemisch von α- und β-Methyl-3-desoxy-galactosiden (hauptsächlich Furanosid neben Pyranosid) überführt. Mit Tosylchlorid in Pyridin bildete sich daraus ein Öl, das zu mehr als 70% aus Methyl-6-tosyl-3-desoxy-D-galactosid bestand. Dessen Umsetzung mit NaJ in Aceton bei 105 °C im Druckrohr lieferte Methyl-6-jod-3-desoxy-D-galactosid, das in methanolischer KOH mit Raney-Ni/H<sub>2</sub> hydriert wurde und dabei in Methyl-3,6-bisdesoxy-D-galactosid überging. 15 min Erhitzen in 0,75 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Dampfbad lieferte ein Produkt, aus dem durch Chromatographie an einer Cellulose-Säule 3,6-Bisdesoxy-D-galactose ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup> in Wasser = –3,2°) in einer Gesamtausbeute von fast 20% erhalten wurde. Das synthetische Produkt ist auf Grund physikalischer

Daten, der Eigenschaften von Derivaten und immunchemischer Tests mit natürlicher Abequose<sup>1</sup>) identisch. (Liebigs Ann. Chem. 620, 8 [1959]). — Hg. (Rd 710)

Über das Vorkommen von D-Serin in Lombricin und die Synthese der D,L- und L-Form des letzteren berichten I. M. Beatty, D. I. Magrath und A. H. Ennor. In Hydrolysaten von Lombricin, einem aus Regenwürmern isolierten Guanidinoäthyl-seryl-phosphat (I) (Seryl = 2-Amino-2-carboxyäthyl) wurde D-Serin, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 7,40° (Wasser), identifiziert. Es ist der erste eindeutige Nachweis einer D-Aminosäure in tierischem Gewebe. Zur Synthese von D,L- und L-I wurden aus den entspr. geschützten Serin-Derivaten und N-Carbo-benzoxy-äthanolamin mittels Monophenyl-phosphorsäuredichlorid D,L- und L-Seryl-aminoäthyl-phosphat hergestellt und durch Behandlung mit O-Methyl-isoharnstoff in Wasser bei p<sub>H</sub> 11 die Guanidino-Gruppe eingeführt; D,L-I, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>P, Fp 216 °C (Zers.), L-I, Fp 226 °C (Zers.); Ausbeute > 70%. (Nature [London] 183, 591 [1959]). — Ma. (Rd 709)

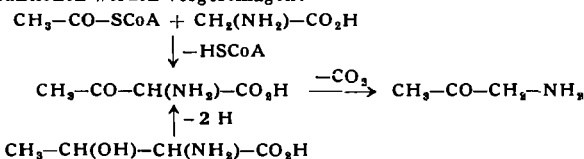
Biflavonyle, wie Ginkgetin, Isoginkgetin und Sciadopitysin, eine neue Klasse von Naturstoffen, klärten W. Baker, A. C. M. Finch, W. D. Ollis und K. W. Robinson in ihrer Konstitution auf. Die aus Ginkgo-Blättern isolierten isomeren Farbstoffe Ginkgetin (I) und Isoginkgetin (Hydrat, II), C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>10</sub>, Fp 342–344 °C bzw. 355 °C, bilden einen identischen Tetramethyl-äther und bei Entmethylierung das gleiche Hexaphenol, das ein Hexaacetat, aber verschiedene Tetraacetate liefert. Auf Grund der UV-Spektren (sehr ähnlich Apigenin) und der Oxydation des Tetramethyl-äthers mit alkalischem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu p-Anissäure, 2-Hydroxy-4,6-dimethoxybenzoesäure und einer von Diphenyl sich ableitenden Dicarbonsäure, sowie des Abbaus von II mit alkalischem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu 4-Methoxy-isophthalsäure und p-Anissäure und von I zu 4-Methoxy-isophthalsäure und p-Hydroxy-benzoesäure haben I und II die angegebene Konstitution. Sciadopitysin, C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,



ein gelber Farbstoff aus *Sciadopitys verticillata*, dessen Trimethyläther mit I-Tetramethyl-äther identisch ist, entspricht III. Die Bildung der Biflavonyle verläuft sehr wahrscheinlich über Flavonoid-Vorstufen. (Proceedings chem. Soc. 1959, 91). — Ma. (Rd 669)

Der Nachweis einer enzymatischen Chlorierungsreaktion gelang P. D. Shaw und L. P. Hager. Die enzymatische Synthese einer C–Cl-Bindung wird durch ein Enzym des Pilzes *Caldariomyces fumago*, der ein Cl-haltiges Stoffwechselprodukt, wahrscheinlich 2,2-Dichlor-cyclopentandiol-(1,3), ausscheidet, katalysiert. Bei Incubation von Aceton-Trockenpulver aus Mycel mit β-Ketoalpinsäure in Gegenwart von K<sup>36</sup>Cl konnte als Reaktionsprodukt <sup>36</sup>Cl-8-Chlorävinlinsäure isoliert werden, die mit synthetisch erhaltenen identisch war. Hitzedenaturiertes Acetonpulver katalysierte die Reaktion nicht mehr. (J. Amer. chem. Soc. 81, 1011 [1959]). — Ma. (Rd 674)

Amino-aceton als Stoffwechselprodukt fand W. H. Elliott in *Staphylococcus aureus*. Die Substanz konnte als Salz der p-Toluolsulfonsäure kristallisiert erhalten werden (Fp = 130,5 °C). Es ließ sich zeigen, daß die Verbindung rasch aus Threonin oder langsam aus Glycin unter aeroben Bedingungen gebildet wird. Folgende Reaktionen werden vorgeschlagen:



Nimmt man an, daß Amino-aceton oxydativ entaminiert werden kann unter Bildung von Methyl-glyoxal, das dann durch Glyoxalase zu D-Lactat hydratisiert, durch Lactat-Dehydrogenase zu Pyruvat oxydiert und schließlich zu Acetyl-CoA decarboxyliert wird, welches sich mit Glycin wieder kondensieren kann, so hätte man einen neuen Stoffwechselcyclus, der 1. zum stufenweisen Abbau von Glycin dienen würde und durch den 2. das schon lange bekannte Enzym Glyoxalase eine Bedeutung erhielte. (Nature [London] 183, 1051 [1959]). — Hg. (Rd 711)

<sup>1</sup>) Diese Ztschr. 69, 643 [1957].