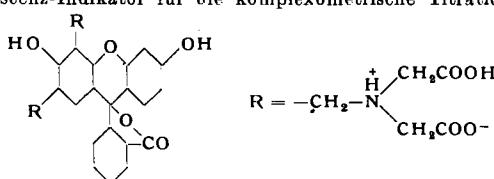


Zur Reaktion des Phosphortrifluorid-borans mit Ammoniak. Während bei der Reaktion zwischen Phosphortrifluorid-boran und Trimethylamin eine einfache Basenverdrängung unter Bildung von Phosphortrifluorid und N-Triethyl-borazan abläuft, tritt bei der Reaktion zwischen Phosphortrifluorid-boran und Ammoniak 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 $P\bar{2}_1/c$ angehört. Das Phosphor-Atom wird von einem Bor- und drei Stickstoff-Atomen in nahezu regulär-tetraedrischer Anordnung umgeben. Die Bindungsabstände wurden zu $\text{P}-\text{N} = 1,66 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und $\text{P}-\text{B} = 1,88 \text{ \AA}$ 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. Leisfield und L. F. Hohnstedt. Gleiche Volumina Bortrichlorid und Ammoniak werden in einem Borsilikatglas-Rohr bei 100°C umgesetzt. Hierbei entsteht eine feste weiße Masse, die zu 65 % ihres Gewichts aus B-Trichlor-borazol, $\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ (I), besteht. I wird aus dem Rohprodukt durch Vakuumsublimation gewonnen. Die Reduktion von I zu Borazol (II) gelingt mit Natrium-triisopropoxy-hydrogenborat, $\text{Na}[\text{HB}(\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3]$ (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 20 proz. Ausbeute gewonnen. (135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 35 M, Nr. 90). — Ko. (Rd 696)

Ozon-Fluorid oder Tri-Sauerstoff-difluorid, F_2O_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 ($2100-2400 \text{ V}$, $25-30 \text{ Milliamp}$) auf ein strömendes O_2-F_2 -Gemisch (Molverhältnis 3:2) bei 77°K oder 90°K und $12 \pm 1 \text{ mm}$ Gesamtdruck. Die Ausbeute ist quantitativ. F_2O_3 bildet eine tief blutrot gefärbte Flüssigkeit, die bei 83°K fest wird und sich bei ca. 116°K und höher zu O_2 und F_2O_2 zersetzt. Es ist eine endotherme Verbindung und eines der stärksten Oxydationsmittel. F_2O_3 übertrifft F_2 , F_2O oder Gemische von O_2 und F_2 hinsichtlich Reaktionsfähigkeit. (J. Amer. chem. Soc. 81, 1277 [1959]). — Ma. (Rd 708)

3,6-Dihydroxy-2,4-bis-[N,N-dl-(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, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{12} \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$, durch Kondensation von Imino-diessigsäure, Formaldehyd und Fluorescein in wäßriger Äthanolischer Lösung bei 70°C . Die Verbindung eignet sich als Fluoreszenz-Indikator für die komplexometrische Titration von



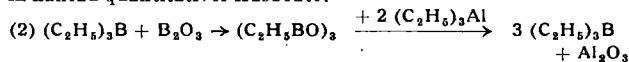
Ca in Mengen von 1 bis 4 γ sowie zu dessen Bestimmung in γ -Mengen durch Fluoreszenzmessung. Mg und Phosphat stören unter den angewendeten, stark alkalischen Bedingungen nicht. Fe, Cu und Co können mittels Cyanids und Triäthanolamins ausgeschaltet werden. (Analytic. Chem. 31, 456 [1959]). — Ma. (Rd 681)

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 gemahlenen Kohle mit Flußsäure und Salzsäure (je 1 h bei Raumtemperatur) vorher entfernt. Nach dem Trocknen wird die entmineralisierte Probe bei 1050°C im Stickstoff-Strom pyrolytisch zersetzt. Der dabei gebildete Sauerstoff reagiert bei 1100°C mit Gasrau zu CO , das mit Jodpentoxyd zu CO_2 oxydiert wird. Man bestimmt entweder das absorbierte CO_2 gravimetrisch oder das freigesetzte, in KJ-Watte aufgefangene Jod maßanalytisch. (Brennstoff-Chemie 40, 97 [1959]). — Hg. (Rd 712)

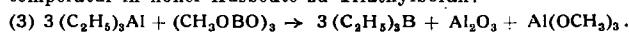
Synthesen von Trialkylboranen beschrieb E. C. Ashby. N-Triäthyl-borazan reagiert bei 200°C leicht mit α -ungesättigten Olefinen unter Bildung der Trialkylborane in hoher Ausbeute:

(1) $\text{BH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3 \text{ R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{B}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})_3 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Das β -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°C nur geringe Ausbeuten an Triäthylboran. Wird das Bortrioxyd jedoch mit Triäthylboran vorbehandelt, so bildet das hierbei entstandene Triäthylboroxol bei der anschließenden Reaktion mit Aluminiumtriäthyl schon bei Zimmertemperatur Triäthylboran in nahezu quantitativer Ausbeute:

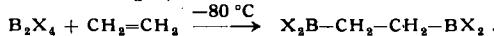


Triäthylaluminium reagiert mit Trimethoxyboroxol bei Zimmertemperatur in hoher Ausbeute zu Triäthylboran:



(135. Meeting Amer. chem. Soc., April 1959, 31 M, Nr. 80). — Ko. (Rd 698)

Das Verhalten der Dibor-tetrahalogenide gegen ungesättigte organische Verbindungen untersuchten P. Ceron, J. E. Frey, H. I. Schlesinger und G. Urry. B_2Cl_4 und B_2F_4 addieren sich an ungesättigte C-C-Bindungen, z. B.

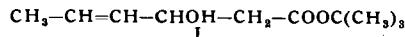


Die Addition von B_2Cl_4 gelingt nicht, wenn Cl oder F am doppelt gebundenen C stehen. Halogen in Allyl-Stellung verhindert die Addition nicht, macht aber das Reaktionsprodukt instabil. Weiter von der Doppelbindung entferntes Cl verhindert weder die Anlagerung, noch veranlaßt es eine Instabilität des Anlagerungsprodukts. 1,3-Butadien kann ein oder zwei Moleküle B_2Cl_4 addieren, je nach dem Verhältnis der Ausgangsprodukte; beide Addukte sind instabil. Acetylen liefert mit B_2Cl_4 nur ein 1:1-Addukt, das trotz der noch vorhandenen Doppelbindung keine weitere Addition eingeht. Die Additionsverbindungen zwischen Olefinen und B_2F_4 können sowohl durch direkte Addition als auch durch Reaktion der B_2Cl_4 -Addukte mit SbF_3 erhalten werden. Die direkte Addition von B_2F_4 verläuft im allgemeinen langsamer als die von B_2Cl_4 und wird in einigen Fällen durch die Katalyse der Olefin-Polymerisation durch B_2F_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 Disulfomaleinsäure-anhydrid bei 650°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 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)

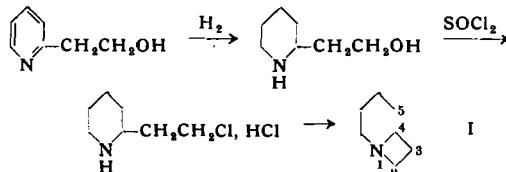
Bifuran-dion, ein interessantes ungesättigtes Dilacton, synthetisierten J. C. Sauer, R. D. Cramer, V. A. Engelhardt, T. A. Ford, H. E. Holmquist und B. W. Howk. Die Verbindung entsteht aus 2 Mol Acetylen und 4 Mol CO bei $90-120^\circ\text{C}$ und 100–1000 atm. Die Reaktion wird in inerten Lösungsmitteln in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ vorgenommen. Die Ausbeuten erreichen, bezogen auf Acetylen, bis zu 70 %. Das trans-Isomere, trans- $\Delta^2,2'(\text{5H},5'\text{H})$ -Bifuran-dion-(5,5') (I), entstand in den meisten der geprüften Lösungsmitteln. Die cis-Form ist am vorteilhaftesten durch quantitative Isomerisierung des trans-Isomeren in heißer konz. H_2SO_4 oder H_3PO_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 $1/2$ 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. heb. Séances Acad. Sci. 248, 1349 [1959]). — Ost. (Rd 692)

Über Synthese und Polymerisation von Conidin berichten *E. C. Kornfeld, E. R. Laragnino, 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 -Piperolin. I polymerisierte bei langem Stehen. Die Polymerisation zu Poly-I verlief bei Raumtemperatur relativ rasch, wenn Spuren von Alkylhalogenid oder, besser, BF_3 -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-n-10-camphersulfonat, Fp 124 °C, in das D- und 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_D] ± 11,0 °, die über 2-(β -Chloräthyl)-piperidin in D- und L-Conidin, Kp 135 °C, [α_D] ± 71 °, umgewandelt wurden. Polymerisation der D- und L-Form mit BF_3 -Ätherat als Katalysator, lieferte in 1-2 Wochen bei Raumtemperatur in guter Ausbeute isotaktisches D- und L-Polyconidin, Fp 94 °C, [η] 0,35-0,45. Die isotaktischen Polymeren gaben scharfe Röntgen-Pulver-Diagramme und konnten zu Fasern gezogen werden. Die DL-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 $TiCl_4$ -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 $TiCl_4$ -(i-Bu)₃-Al-Verhältnisses die Trimerisierung symmetrischer Acetylen-Derivate zu hexasubstituierten Benzolen:



Diphenyl-acetylen trimerisierte mit einem "Katalysator" vom $TiCl_4$ -(i-Bu)₃-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 Hexaäthyl-benzol, Fp 127-128 °C. Der katalytische Charakter der Reaktion ergibt sich aus der Bildung von 17 Mol Cyclisierungprodukt/Mol Katalysator. (J. Amer. chem. Soc. 81, 1514 [1959]). - Ma. (Rd 706)

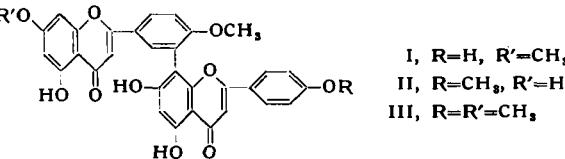
Den Mechanismus der Reaktion von Methylen mit der C-H-Bindung untersuchten *W. von E. Doering* und *H. Prinzbach*. Die Photolyse von Diazomethan in ¹⁴C-(1)-2-Methylpropen-(1) führt vorwiegend zu ¹⁴C-(1)-2-Methylbuten-(1), gleichgültig ob die Reaktion in der flüssigen oder in der Gasphase vorgenommen 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/H₂*, hydriert wurde und dabei in Methyl-3,6-bisdesoxy-D-galactosid überging. 15 min Erhitzen in 0,75 n H₂SO₄ auf dem Dampfbad lieferte ein Produkt, aus dem durch Chromatographie an einer Cellulose-Säule 3,6-Bisdesoxy-D-galactose ($[\alpha]_D^{25}$ in Wasser = -5,2 °) 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 Abequose¹) identisch. (Liebigs Ann. Chem. 620, 8 [1959]). - Hg. (Rd 710)

Über das Vorkommen von D-Serin in Lombriein und die Synthese der D-L- und L-Form des letzteren berichten *I. M. Beatty, D. I. McGrath* und *A. H. Ennor*. In Hydrolysaten von Lombriein, einem aus Regenwürmern isolierten Guanidinoäthyl-seryl-phosphat (I) (Seryl = 2-Amino-2-carboxyäthyl) wurde D-Serin, $[\alpha]_D$ + 7,40 ° (Wasser), identifiziert. Es ist der erste eindeutige Nachweis einer D-Aminosäure in tierischem Gewebe. Zur Synthese von $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPO}(\text{CH}_3)\text{CHCOOH})\text{O}$ D-L- und L-Serin wurden aus den entspr. geschützten Serin-Derivaten und N-Carbobenzoxy-äthanolamin mittels Monophenyl-phosphorsäuredichlorid D-L- und L-Seryl-aminoäthyl-phosphat hergestellt und durch Behandlung mit O-Methyl-isoharnstoff in Wasser bei pH 11 die Guanidino-Gruppe eingeführt; D-L-I, $C_{16}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}$, Fp 216 °C (Zers.), L-I, Fp 226 °C (Zers.); Ausbeute > 70 %. (Nature [London] 183, 591 [1959]). - Ma. (Rd 709)

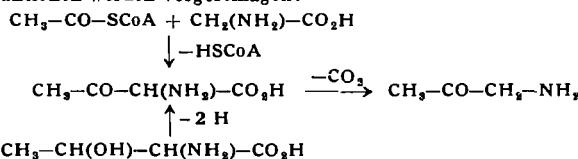
Biflavonyle, wie Ginkgetin, Isoginkgetin und Sciadopitysin, eine neue Klasse von Naturstoffen, klärten *W. Baker, A. C. M. Finch, W. D. Ollis* und *K. W. Robinson* in ihrer Konstitution auf. Die aus Ginkgo-Blättern isolierten isomeren Farbstoffe Ginkgetin (I) und Isoginkgetin (Hydrat, II), $C_{32}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$, 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_2O_2 zu p-Anissäure, 2-Hydroxy-4,6-dimethoxybenzoësäure und einer von Diphenyl sich ableitenden Dicarbonsäure, sowie des Abbaus von II mit alkalischem H_2O_2 zu 4-Methoxy-isophthalsäure und p-Anissäure und von I zu 4-Methoxy-isophthalsäure und p-Hydroxy-benzoësäure haben I und II die angegebene Konstitution. Sciadopitysin, $C_{36}\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{OH})_3(\text{OCH}_3)_3$,



ein gelber Farbstoff aus *Sciadopitys verticillata*, dessen Trimethyl-äther 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 Inkubation von Aceton-Trockenpulver aus Mycel mit β -Ketoadipinsäure in Gegenwart von K^{36}Cl konnte als Reaktionsprodukt $^{36}\text{Cl}-\delta$ -Chlorälvulinsäure isoliert werden, die mit synthetisch erhaltener 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-Toluolsulfosäure 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 Stoffwechselzyklus, 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)

¹) Diese Ztschr. 69, 643 [1957].