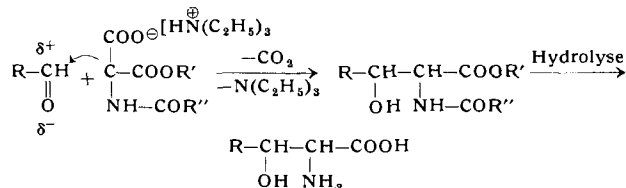


am 14. Dezember 1959

H. HELLMANN, Tübingen: Neue Umsetzungen mit tert. Aminen und mit Aldehyden.

Nach einem Bericht über Ergebnisse weiterer Umsetzungen von orthometallierten Fluoraromaten mit tert. Aminen¹⁾ beschrieb Votr. eine neue Synthese von α -Amino- β -hydroxy-carbonsäuren, die im wesentlichen in einer Aldol-Reaktion von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden mit Acylaminomalonsäure-monoestern unter gleichzeitiger Decarboxylierung besteht:

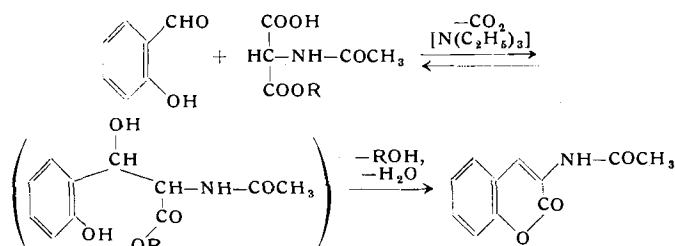


Während die Aldol-Reaktion der Acylaminomalonsäurediester auf den Formaldehyd beschränkt ist (vgl. die bek. Serin-Synthese von A. J. King²⁾), vermögen die Monoester alle Aldehyde zu addieren, deren Reaktionsfähigkeit nicht erheblich durch elektronenspendende Nachbarschaft eingeschränkt ist. Durch Hydrolyse der Addukte aus Acetaminomalonsäure-monomethylester und den unverzweigten aliphatischen Aldehyden vom Formaldehyd bis zum

¹⁾ H. Hellmann u. W. Unseld, diese Ztschr. 71, 463 [1959].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 2738 [1947]; U.S.-Pat. 2530065, vgl. C. A. 45, 2971 [1951].

Octanal wurde die lückenlose homologe Reihe der α -Amino- β -hydroxy-carbonsäuren vom Serin bis zur 2-Amino-3-hydroxy-caprinsäure gewonnen. In der aromatischen und heterocyclischen Reihe reagieren Benzaldehyd, die isomeren Nitro-benzaldehyde, Chlor-benzaldehyde, Pyridinaldehyde, Terephthalaldehydsäuremethylester und Furfurol glatt bei Raumtemperatur in Gegenwart von Triäthylamin unter Bildung von N-Acyl- β -aryl-serinestern, während 4-Hydroxy-benzaldehyd, 4-Methoxy-benzaldehyd, 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Indol-3-aldehyd zu 93–99 % unverändert zurückgewonnen werden. Die „Reaktionsfreudigkeit“ des Salicylaldehyds erklärt sich durch eine sekundäre Ringschlußreaktion zu dem als einziges Produkt isolierten 3-Acetaminocumarin, die das an sich ungünstige Gleichgewicht der Aldol-Reaktion zugunsten des Adduktes verschiebt.



Der derzeitige Entwicklungsstand der Methode der „unsymmetrischen Dreikohlenstoff-Kondensation im Eintopfverfahren“³⁾ wurde umrissen. [VB 282]

³⁾ H. Hellmann u. D. Dieterich, diese Ztschr. 71, 627 [1959].

Rundschau

Erdgas zur Eisen-Erzeugung. W. Starratt berichtete über gute Erfahrungen bei der Erz-Reduktion mit reformiertem Erdgas. Man läßt das Naturgas mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlenmonoxyd reagieren (durchschnittliche Zusammensetzung des Gasgemischs nach Entfernung von Wasser: 73,1 % H₂, 16,3 % CO, 6,6 % CO₂, 4,0 % CH₄). Das Gas wird dann bei 870 bis 1040 °C durch ein Erzbett geblasen, wobei das Eisenerz zu Schwamm-Eisen reduziert wird. Da bei einem solchen Verfahren die Gangart nicht entfernt wird, müssen hochgradige Erze oder Konzentrate verwendet werden. Am Ende des Prozesses läßt man 10 bis 15 min bei niedrigerer Temperatur Naturgas direkt durch das Eisen-Bett streichen, wobei infolge von Crack-Vorgängen Kohlenstoff auf dem Eisenschwamm abgelagert wird (Endgehalt ca. 0,3 % C). Der Eisenschwamm wird anschließend in Elektroöfen auf Stahl verarbeitet. (J. Metals 1959, 315). —Ko. (Rd 977)

Tetrafluor-hydrazin und Difluor-diazin entstehen nebeneinander aus Stickstofftrifluorid in Gegenwart von Quecksilber bei elektrischen Entladungen, fand J. W. Frazer. Nebenprodukte sind Stickstoff und Quecksilber-fluoride. Abhängig von Strömungsgeschwindigkeit, von Druck und Spannung wurden Umsätze zwischen 5,7 und 16,2 % bei einmaligem Durchgang erzielt; die Ausbeuten betrugen bis zu 67 % N₂F₄ und bis zu 16 % N₂F₂. Zur Reinigung entfernt man das NF₃ durch Destillation im Vakuum bei –186 °C (flüss. Argon) und trennt das Tetrafluorhydrazin und die beiden isomeren Difluor-diazine durch Gas-Adsorptionsschromatographie an Silicagel bei –40 °C. (J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 166 [1959]). —Ko. (Rd 39)

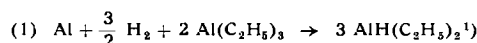
Cyclooctatrien-metall-carbonyl- π -Komplexe des Chroms, Molybdäns, Wolframs und Eisens stellten E. O. Fischer, C. Palm und H. P. Fritz dar. Mo(CO)₆ lieferte mit einem Isomeren-Gemisch aus Cyclo-octatrien-(1.3.5) und -(1.3.6) in Petroläther bei 125 bis 140 °C die Verbindungen (C₈H₁₀)Mo(CO)₃ (I), orangefarbig, Fp 115 bis 118 °C (Zers.), und (C₈H₁₀)₂Mo(CO)₂ (II), gelb, Zers. ~ 160 °C. Durch Synthese mit den reinen Cyclo-octatrienen ließ sich zeigen, daß I ein Derivat des 1.3.5-Triens, II ein Abkömmling des 1.3.6-Isomeren ist. Beide Verbindungen sind diamagnetisch. Während das 1.3.5-Trien in I alle drei π -Elektronenpaare zur Bindung benutzt, stehen in II nur zwei π -Paare dafür zur Verfügung, wahrscheinlich die konjugierten. I tauscht das Cyclo-octatrien-(1.3.5) leicht gegen Mesitylen aus unter Bildung von s-(CH₃)₃C₆H₃Mo(CO)₃. Cr(CO)₆ lieferte mit dem Cyclo-octatrien-Isomeren-Gemisch nur die I entsprechende Verbindung, während mit W(CO)₆ nur der II entsprechende Komplex isoliert wurde. Fe₂(CO)₉ bzw. Fe₃(CO)₁₂ reagierten mit dem Isomeren-Gemisch zu (C₈H₁₀)Fe(CO)₃ (III), goldgelbe Flüssigkeit, Fp ~ 8 °C, und einer roten, kristallisierten Verbindung der Bruttoformel Fe₂C₁₅H₁₂O₈ (IV). Beide sind diamagne-

tisch. III erwies sich als ein Derivat des 1.3.6-Triens, das hier wieder nur mit zwei π -Elektronenpaaren gebunden wird. (Chem. Ber. 92, 2645 [1959]). —Ko. (Rd 976)

Pentafluor-selen-hypo-fluorid F₅SeOF (I) und Bis-(pentafluor-selen)-peroxyd F₅Se-O-O-SeF₅ (II) erhielten G. Mitra und G. H. Cady bei der Fluorierung von SeO₂ neben SeF₆ als Hauptprodukt. Die besten Ausbeuten ergaben sich, wenn die Fluorierung bei 80 °C mit einem N₂-verdünnten F₂-Strom vorgenommen wurde. II entsteht neben SeF₆ auch bei der Fluorierung von SeOCl₂. Die Fluorierung von II bei 70 °C lieferte 18 % I neben 78 % SeF₆. I, Fp ~ –54 °C, Kp ~ –29 °C, ist außerordentlich reaktionsfähig; mit H₂O entsteht quantitativ Sauerstoff. II, Fp –62,8 °C, Fp + 76,3 °C, ist wesentlich weniger reaktionsfreudig. Mit KJ wird, im Gegensatz zu I, nur langsam J₂ freigesetzt. (J. Amer. chem. Soc. 81, 2646 [1959]). —Ko. (Rd 42)

α,β -ungesättigte Zirkon-alkoxylyate entstehen aus Zirkontetrachlorid und Ketonen, fanden P. T. Joseph und W. B. Blumenthal. Während ZrCl₄ und Aceton bei –5 °C eine Cl₂Zr-O-C=CH₂ Additionsverbindung liefern, wird beim Kochen fahlbraunes Trichlor-zirkon-isopropenoxylat (I) gebildet. Analog reagiert Methyl-isopropylketon. In Wasser hydrolysiert I zu Zirkonylchlorid und Aceton. (J. org. Chemistry 24, 1371 [1959]). —Ko. (Rd 37)

Die elektrolytische Raffination von Aluminium beschreiben Karl Ziegler, H. Lehmkuhl und E. Lindner. Der Komplex NaF·2 Al(C₂H₅)₃ (I) ist, wie auch andere Organo-aluminium-Komplexe, mit AlH(C₂H₅)₂ (II) beschränkt, mit Al(C₂H₅)₃ (III) praktisch nicht mischbar. Die flüssige Phase aus I und II besitzt ungefähr die Grenzzusammensetzung NaF·2 Al(C₂H₅)₃·3 AlH(C₂H₅)₂. Bei ihrer Elektrolyse werden an Ag- und Cu-Anoden zur Hauptsache H₂, an Fe-, Ni- und Pt-Anoden überwiegend Kohlenwasserstoffe (C₂H₆, C₂H₄, C₄H₁₀) entwickelt; andere Anodenmaterialien (Pd, Au, Graphit, Messing) nehmen eine Mittelstellung ein. — Die Wasserstoff-Entwicklung an einer Cu-Anode steigt 1. mit dem Hydrid-Gehalt der Lösung, 2. mit der Temperatur, 3. bei Anoden-Rührung; sie nimmt ab mit steigender Stromdichte, bleibt jedoch oberhalb 10 Amp/qdm etwa konstant. Durch die H₂-Abscheidung reichert sich der Elektrolyt an Al(C₂H₅)₃ an, das sich wegen seiner geringen Mischbarkeit mit dem Elektrolyten als leichtere Phase abscheidet. Diese kann man laufend abziehen und nach Gl. (1) mit (unreinem)



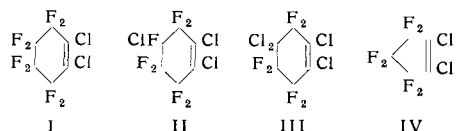
¹⁾ K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl u. W. Pfohl, diese Ztschr. 67, 424 [1955].

Aluminium und dem bei der Elektrolyse gewonnenen H_2 wieder zum Diäthyl-aluminiumhydrid umsetzen, das in den Prozeß zurückkehrt. An der Kathode (Rein-Aluminium) scheidet sich sehr reines Al ab. (Chem. Ber. 92, 2320 [1959]). —Ko. (Rd 975)

Die Wirksamkeit von Edelmetallkatalysatoren auf Aktivkohle kann durch die Größe des Elektronenresonanzsignals solcher Stoffe gemessen werden, wie C. S. Nicolau u. a. fanden. Die Signale sind um so größer, je feiner die Verteilung des Metalls auf der Kohle ist und je weniger Graphit in der Kohle enthalten ist. Am wirksamsten sind die Kontakte, die durch Reduktion von Metallsalzen entstehen, die auf Kohle niedergeschlagen sind. Man findet Signale, deren Intensität auf eine spin-Konzentration von 10^{17} pro g Kontakt schließen läßt. Bei Katalysatoren, die durch Vermahlen aus den Komponenten hergestellt worden sind, findet man wesentlich kleinere Signale und auch eine entsprechend geringere Wirksamkeit. Mit den Beobachtungen läßt sich vereinbaren, daß in den guten Katalysatoren das Metall atomar verteilt ist und z.T. in einer Art sandwich-Struktur gebunden ist. (Trans. Faraday Soc. 55, 1430 [1959]). —Wo. (Rd 991)

Über Merkurierungen von Pyrrol, Furan und Thiophen sowie deren 2-Methyl-Verbindungen mit Quecksilber-cyanat berichtet E. Söderbäck. Pyrrol bildet in glatter Reaktion ausschließlich Dicyanato-merkuripyrrol, während Furan und Thiophen das Mono- und Di-Derivat liefern. Die Substitution tritt in 2- bzw. 2,5-Stellung ein. 2-Substituierte Verbindungen, z. B. Silvan, bilden entspr. 5-Mono-Derivate. Die Monomerkuri-Verbindungen sind auch durch Einwirkung von $Hg(OCN)_2$ auf Hg-Diaryle (in Aceton) zu gewinnen (Aryl = Phenyl, Furyl, Thienyl). NaJ spaltet die Arylmerkuricyanate in Merkuridiaryle (und NaOCN). Die Merkurierungen gelingen auch mit komplexen Hg-Salzen, wie $Hg(CN)_2$. (Acta chem. Scand. 113, 1221 [1959]). —Gä. (Rd 944)

Bei der Überprüfung der Fluorierung von Hexachlorbenzol mit Antimon-pentafluorid konnte jetzt A. J. Leffler neben dem bisher einzigen bekannten Fluorierungsprodukt I drei weitere, II, III und IV, identifizieren. Die Präparate wurden gaschromatographisch, IR-spektroskopisch und durch ihr Kernresonanzspektrum näher



untersucht. II: Kp 140 °C; n_D^{20} 1,3995. III: Kp 95 °C/63 Torr; n_D^{20} 1,4313. IV: Kp 89–90 °C; n_D^{20} 1,3619. Der Mechanismus der Bildung des 5-Ringes ist vorerst noch unbekannt. (J. org. Chemistry 24, 1132 [1959]). —Gä. (Rd 948)

Die selektive Hydrierung polynuclearer Aromaten mit Dikobaltoctacarbonyl beschreiben S. Friedman, S. Mellin, A. Svedi und I. Wender. Linear anellierte polynucleare Aromaten werden besonders leicht hydriert, z. B. Anthracen (Benzol-Lösung, 135 °C, ca. 200 atm) zu 9,10-Dihydro-anthracen; Ausb. 99 %. Naphthalin liefert dagegen bei 200 °C und ca. 220 atm nur 16 % Tetrahydronaphthalin. Verbindungen vom Phenanthren-Typ werden langsam reduziert, z. B. Phenanthren (200 °C, ca. 250 atm, Benzol-Lösung) zu Di- und Tetrahydro-phenanthren (Ausb. 8 %). Höher kondensierte Verbindungen ergeben zur Hauptsache Phenanthren-Derivate, z. B. Perylen 1.2.3.10.11.12-hexahydro-perylen (150 °C, ca. 210 atm, Benzol-Lösung; Ausb. 72 %). Isolierte Benzol-Ringe werden nicht angegriffen. Der Katalysator wird durch Schwefel-Verbindungen nicht vergiftet. (J. org. Chemistry 24, 1287 [1959]). —Ko. (Rd 38)

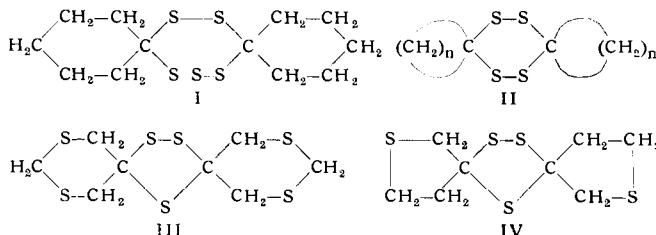
Eine neue Synthese des Tetrachlor-thiophens hat E. J. Geering auf der Basis Hexachlorbutadien/S ausgearbeitet. Wird ein Überschuß von Perchlorbutadien mit elementarem Schwefel auf 205 bis 240 °C erhitzt, so läßt sich allmählich Dischwefel-dichlorid abdestillieren (760 Torr), während Tetrachlorthiophen bei 7,8 Torr gewonnen wird. Der Umsatz ist nahezu stöchiometrisch. (J. org. Chemistry 24, 1128 [1959]). —Gä. (Rd 947)

1.2.4-Triphenyl-benzol haben C. G. Overberger und J. M. Whelan dargestellt: Dien-Reaktion von 3.4-Diphenyl-thiophen-1.1-dioxyd mit Phenylacetylen; Umsetzung von 2.5-Diphenyl-thiophen-1.1-dioxyd mit Phenylacetylen sowie von α -Acetoxystyrol mit 3.4-Diphenyl-thiophen-1.1-dioxyd führten zum gleichen Produkt: 1.2.4-Triphenylbenzol; Fp 100 °C. Beim Impfen der Lösung mit einem Präparat, das auf anderem Wege gewonnen worden war, wurde ein Produkt vom Fp 119 °C erhalten. Die IR-Spektren beider Präparate waren identisch. — Trimerisation von Phenylacetylen lieferte ein Präparat vom Fp 109 °C. IR- und UV-Spektrum der Präparate

Fp 100 bzw. 119 °C und 109 °C waren nicht identisch. Das trimerisierte Produkt entfärbt $KMnO_4$ (in Aceton). Vermutlich liegt im Trimerisationsprodukt ein Komplex von Triphenylbenzol mit Phenylacetylen vor. (J. org. Chemistry 24, 1155 [1959]). —Gä. (Rd 946)

Direkte Fluorierung von Harnstoff bei 0 °C liefert Difluor-amin, HNH_2 , in Ausbeuten bis zu 15 %, fanden E. A. Lawton und J. Q. Weber. In Gegenwart von Lithiumhydrid verliert Difluoramin Wasserstoff unter Bildung von Tetrafluor-hydrazin (Ausb. 70 %). (J. Amer. chem. Soc. 81, 4755 [1959]). —Ko. (Rd 44)

Die Reaktion zwischen Ketonen und NH_4 -Polysulfid untersuchte unter sehr schonenden Bedingungen B. Magnusson. Durch Umsetzung mit Aceton in Alkohol-Wasser bei ca. 4 °C, 1–2 Tage, wurde Duplo-dithio-aceton frei von harzigen Nebenprodukten erhalten. Cyclohexanon gab mit NH_4 -Polysulfid nicht das erwartete Duplo-dithio-cyclohexanon, sondern Bis-4.4.7.7-pentamethylen-1.2.3.5.6-pentathiepan, $C_{12}H_{20}S_5$, Fp 85–87 °C (I). Cyclobutanon und Cyclopentanon geben in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer

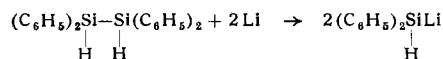


Lösung II ($n = 3, 4$), 1,3-Dithianon-(5) und 3-Keto-thiophan die 5-gliedrigen Ringe III und IV. Die Ringgröße ist bei diesen Umsetzungen stark von Versuchsbedingungen und Ausgangsmaterialien abhängig. (Acta chem. Scand. 13, 1031 [1959]). —Ma. (Rd 959)

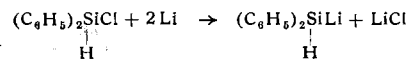
Phenoxy-poly-(m-phenoxylen)-benzole, amorphe Verbindungen mit hoher thermischer und Strahlungsbeständigkeit, synthetisierten S. Aftergut, R. J. Blackinton und G. P. Brown. Die Gruppe der Phenoxy-poly-(m-phenoxylen)-benzole (I, $n = 2-5$) umfaßt niedrigschmelzende (Fp –12 ° bis +25 °C), hochsiedende (Kp₁₀ 340 bis 420 °C) Verbindungen, die möglicherweise als Schmiermittel verwendbar sind. Eine weitere Gruppe stabiler Verbindungen mit niedrigem Fp und sehr geringer Kristallisationsneigung wurde in den m-Phenoxy-phenyl-aryl-silanen gefunden, z. B. m- $C_6H_5OC_6H_4Si(C_6H_5)_3$, Fp 37 °C, Kp_{0,075} 220–230 °C. Die entspr. p-Derivate sind dagegen relativ hochschmelzende, kristallisierende Verbindungen. (Chem. and Ind. 1959, 1090, 1091). —Ma. (Rd 960)

Eine neue Methode zur β -Hydroxyäthyllierung von Dicarbonsäureimiden besteht nach K. Yanagi und S. Akiyoshi im Erhitzen mit Äthylencarbonat. Die Umsetzung zu den N- β -Hydroxyäthyl-Derivaten verläuft bei 140–220 °C innerhalb ca. 1 h mit guten Ausbeuten. Aromatische Dicarbonsäuren reagieren leicht und ohne Alkali, aliphatische in Gegenwart von Alkalicarbonat und Saccharin reagiert nur bei Anwesenheit von Alkalihydroxyd. Ausbeuten: Phthalimid, 95 %; Naphthalimid, 96 %; Bernsteinsäureimid, 86 %; Diacetimid, 70 %; Saccharin, 93 %. (J. org. Chemistry 24, 1122 [1959]). —Ma. (Rd 961)

Diphenyl-silyl-Lithium, ein neuer Typ einer Organo-silyl-Metallverbindung, wurde von H. Gilman und W. Stedel synthetisiert. Während die bekannten Organo-silyl-Metallverbindungen die Zusammensetzung R_3SiMe haben, enthält die neue Verbindung am Si noch ein H-Atom mit ähnlicher Reaktionsfähigkeit, wie sie die Cl–Si-Bindung aufweist. Die Synthese gelingt durch Spaltung eines Disilans, z. B. 1.1.2.2-Tetraphenyl-disilan (Fp 77–79 °C), mit Alkalimetall in Tetrahydrofuran:



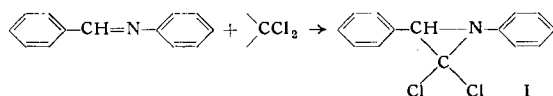
oder durch Reaktion von Diphenyl-chlor-silan mit Li in Tetrahydrofuran:



Diphenyl-silyl-Li wurde durch Umsetzung mit Triphenyl-chlor-silan zu Pentaphenyl-disilan charakterisiert. Gleichzeitig entstanden hierbei merkliche Mengen polymeren Materials. (Chem. and Ind. 1959, 1094). —Ma. (Rd 962)

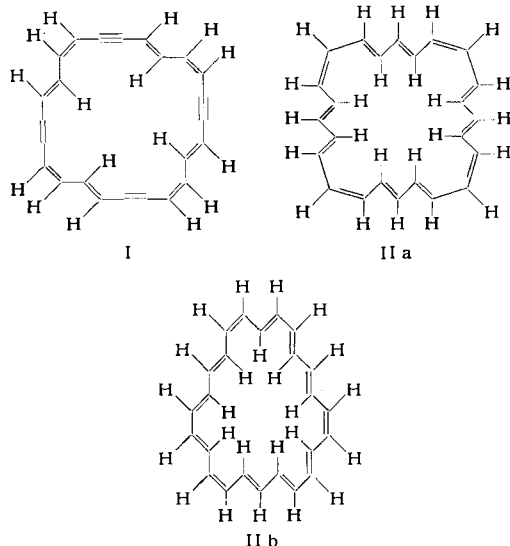
Aufklärung über den Primärschritt bei durch Quecksilber sensibilisierten Photoreaktionen von Olefinen erhielten *E. W. R. Steacey, R. J. Cvetanović* und *H. E. Gunning*. Bisher nahm man an, daß diese Reaktion durch eine Dehydrierung über die angeregten Hg-Atome zu einem Allyl-Radikal führte, das für alle weiteren Reaktionen verantwortlich sei; hierfür sprachen vor allem massenspektroskopische Beobachtungen. Wenn diese Annahme richtig ist, sollte eine Isomerisierung von Buten-1 in Buten-2 eintreten. Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß dies nicht der Fall ist. Bei der Reaktion von Buten-2 beobachtet man eine cis-trans-Isomerisierung. Daraus folgt, daß der Primärprozeß nicht in einer Dehydrierung besteht, sondern zu einem Triplett-zustand mit angeregten Schwingungsniveaus führt, von dem aus durch Stoß oder Zersetzung die Energieabgabe folgen kann. Die angeregten Zustände der cis- und der trans-Form sind demnach identisch. (J. chem. Physics 31, 575 [1959]). —Wo. (Rd 992)

Die Addition von Dihalogen-carbenen an die C=N-Doppelbindung untersuchten *E. K. Fields* und *J. M. Sandri*. Dihalogen-carbene lassen sich analog der Addition an C=C-Doppelbindungen auch an die C=N-Bindung unter Bildung von Iminen anlagern. Aus Dichlorcarben (aus CHCl_3 und NaOCH_3) und N-Benzyliden-anilin wird z. B. 1,3-Diphenyl-2,2-dichlor-äthylenimin (I) erhalten:



ten; Fp 98–99 °C, hellgelbe Kristalle, Ausbeute 55 %. Wasser hydrolysiert I rasch zu α -Chlor- α -phenyl-acetanilid, Fp 146–148 °C, 92 %. (Chem. and Ind. 1959, 1216). —Ma. (Rd 963)

Die Synthese vollständig konjugierter 24 - gliedriger Ringe gelang *F. Sondheimer* und *R. Wolovsky*. Cyclotetracosaoctain-(1.3.7.9.13.15.19.21) erleidet bei Behandlung mit K-tert. Butoxyd in tert. Butanol-Benzol bei 90 °C eine Umlagerung zu Cyclotetracosaoctatetra-(cis)-en-(1.7.13.19)-tetra-(trans)-en-(3.9.15.21)-tetra-(5.11.17.23) (I); $\text{C}_{24}\text{H}_{16}$, dunkelvioletten Prismen, Ausbeute 40 %. Partielle Hydrierung von I mit Pd-Katalysator in Benzol gibt in 15 % Ausbeute Cyclotetracosadecaen-(1.3.5.7.9.11.13.15.17.19.21.23) ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}$, schwarz-blaue Nadeln), das bei Durchhydrierung Cyclotetracosan liefert; Fp 44–46 °C. II ist ein 24- π -Elektronensystem, das nicht der Hückelschen Regel

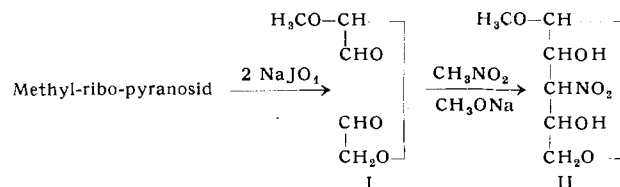


für aromatischen Charakter entspricht. Dementsprechend weist II nur eine geringe Beständigkeit auf. Die Verbindung wird im Licht bei Luftzutritt in 24 h zu 99 % zerstört. II hat entweder die 7.11.3.19-Tetra-(cis)-en- oder die 1.9.17-Tri-(cis)-en-Struktur (IIa, b). (J. Amer. chem. Soc. 81, 4755 [1959]). —Ma. (Rd 964)

Den Einfluß von Deuterium auf die Stabilität einer Polypeptid-Helix untersuchten *M. Calvin, J. Hermans jr.* und *H. A. Scheraga*. Nachdem frühere Versuche, in denen Mäuse D_2O als Trinkwasser erhalten hatten, zu der Annahme führten, die Substitution von H durch D in Nucleinsäuren vermindere die Festigkeit der Wasserstoff-Brücken-Bindungen und damit die Stabilität der Helix, wurde jetzt mit Poly- γ -benzyl-L-glutamat gefunden, daß Deuterierung die Stabilität der Helix (in Dichloräthan/Dichlor-

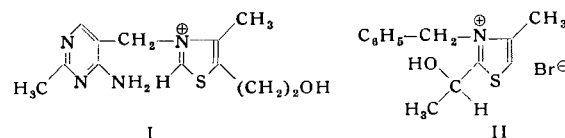
essigsäure (20:80) als Lösungsmittel) erhöht. Der Übergang aus der statistisch geknäuelten in die Helix-Konfiguration läßt sich durch Messung der optischen Drehung verfolgen. Die Umwandlungstemperatur liegt für das deuterierte Polypeptid um 11 °C tiefer als für die protonierte Verbindung. Dieses Verhalten wird so erklärt, daß Dichloressigsäure-Moleküle durch Wasserstoff-Brücken an das Peptid gebunden den geknäuelten Zustand stabilisieren und daß die Festigkeit dieser Wasserstoffbrücken-Bindungen durch Deuterierung stärker herabgesetzt wird als die Festigkeit der intramolekularen Wasserstoff-Brücken, welche die Helix-Konfiguration aufrecht erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 81, 5048 [1959]). —Hg. (Rd 15)

Ein neues Verfahren zur Darstellung von 3-Amino-3-desoxy-ribose beschreiben *H. H. Baer* und *Hermann O. L. Fischer*. Man spaltet Methyl-ribo-pyranosid mit NaJO_4 zum Methoxy-diglykolaldehyd (I) und cyclisiert diesen mit Nitromethan und Na-Methylat in bis zu 40-proz. Ausbeute zum kristallisierten Methyl-3-nitro-3-desoxy-ribo-pyranosid (II), das sich katalytisch quantitativ hydriert und anschließend zum freien Aminosucker verseifen



läßt. Das Verfahren ist auch auf Hexosen anwendbar und kann dazu dienen, einen Zucker im Inneren des Moleküls um ein C-Atom zu vergrößern, sofern man den Zucker ohne Eliminierung eines C-Atoms (was bei der Perjodat-Oxydation jedoch nicht der Fall ist) zum Dialdehyd spaltet. Es ist weiterhin brauchbar, um Zucker in Stellung 3 mit ^{14}C zu markieren. (J. Amer. chem. Soc. 81, 5184 [1959]). —Hg. (Rd 19)

Den Mechanismus der Thiamin-Wirkung untersuchten *R. Breslow* und *E. McNelis*. Thiamin ist die prosthetische Gruppe von Enzymen, welche die Decarboxylierung von α -Ketocarbonsäuren oder die Spaltung und Synthese von α -Hydroxyketonen durch eine der Benzoin-Kondensation ähnliche Reaktion katalysieren (Transketolase-Reaktion im Kohlenhydrat-Stoffwechsel). Es gelang zu zeigen, daß das katalytisch wirksame Zentrum im Thiamin-Molekül (I) offenbar das C-Atom 2 des Thiazol-Ringes ist. Nach Abdissoziation des Protons, die sowohl durch die benachbarte NH_2 -Gruppe als auch durch den induktiven Effekt des Pyrimidin-Ringes erleichtert wird, trägt dieses C-Atom eine negative Ladung, mit der es am C-Atom einer Carbonyl-Gruppe an-



greifen kann. Entsprechend sollte 2-(α -Hydroxyäthyl)-3-benzyl-4-methyl-thiazolium-bromid (II) ein gutes Modell für das bei der thiamin-katalysierten Synthese von Acetoin aus Acetaldehyd auftretende wirksame Zwischenprodukt sein. Tatsächlich besitzt II etwa 64 % der katalytischen Aktivität des Thiamins. (J. Amer. chem. Soc. 81, 3080 [1959]). —Hg. (Rd 943)

Die Endgruppen-Markierung in Polynucleotid-Ketten gelang *H. G. Khorana* durch selektive Methylierung der endständigen Phosphorsäure-monoester-Gruppe. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung¹⁾, daß Triäthyl- oder Tri-n-butyl-ammonium-Salze von Phosphorsäure-diestern mit Methanol/Dicyclohexyl-carbodiimid nicht reagieren im Gegensatz zu Phosphorsäure-monoestern, die in quantitativer Ausbeute monomethyliert werden. Das Verfahren versagt lediglich bei solchen Phosphorsäure-monoestern, die am α -C-Atom noch eine freie OH-Gruppe haben: es bilden sich cyclische Diester, die sich jedoch mit CH_3OH unter milder Säurekatalyse wieder spalten und gleichzeitig methylieren lassen sollten. Besonders vorteilhaft ist, daß die Methode die Einführung des ^{14}C -Isotops ermöglicht und damit die analytische Empfindlichkeit so weit erhöht, daß Nucleotid-Sequenzen untersucht werden können, ähnlich der Aufklärung von Aminosäure-Sequenzen in Peptiden und Proteinen. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4657 [1959]). —Hg. (Rd 16)

¹⁾ *M. Smith, J. G. Moffatt u. H. G. Khorana*, J. Amer. chem. Soc. 80, 6204 [1958].