

**GDCh-Ortsverband Krefeld**

am 21. April 1960

G. HESSE, (mit G. Roscher) Erlangen: *Verbesserungen bei der Adsorptionschromatographie.*

Bei Aluminiumoxyden, die mit Wasser auf bestimmte Aktivitätsstufen eingestellt sind, treten im Trennrohr häufig Störungen auf. Sie beruhen auf dem Auswaschen des zugesetzten Wassers durch die Fließmittel während der Analyse. Abhilfe ist möglich durch Einstellung mit Glykol oder Glycerin oder durch passende Wasserzusätze zu den Waschlösungen. Die mit den *Brockmanns*chen Aktivitätsstufen bei 20 °C isotonischen Wasserzusätze in Vol.-% wurden durch *Karl-Fischer*-Titration ermittelt:

Aluminiumoxyd Akt.	I	II	III	IV	V
Benzol (Toluol) .	—	0,012	0,036	0,043	0,045
Chloroform . . . . .	—	0,036	0,083	0,098	0,11
Methylenchlorid . . .	—	0,05	0,13	0,15	0,17
Diäthyläther . . . .	—	0,15	0,55	0,73	0,75
Essigester . . . . .	—	0,57	2,1	2,4	2,6

Bei Benzin oder Tetrachlorkohlenstoff ist ein Wasserzusatz nicht nötig.

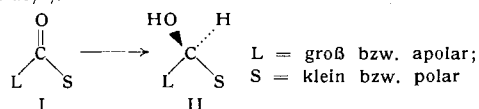
Weiter wurde über die Herstellung einer Gradientensäule mit stufenloser Zunahme der Aktivität von V bis I berichtet. Sie gelingt dadurch, daß man Aluminiumoxyd der Stufe I einfüllt und im Rohr durch Eintragen der berechneten Wassermenge mit einem Luftstrom desaktiviert. In einem solchen Rohr konnten z. B. alle 6 *Brockmannschen* Testfarbstoffe vollständig getrennt werden. Die Zonen sind frei von Verzerrungen und besonders scharf, weil sie bei der Wanderung im Rohr gegen aktiveres Adsorbens anlaufen und deshalb gestaucht werden; ihr vorderes Ende wandert langsamer als das hintere. Die eluotrope Reihe wird ergänzt und korrigiert; Pyridin erhält einen Platz zwischen Essigester und Aceton. Dementsprechend läßt es sich durch Filtration über Aluminiumoxyd I trocknen (Restwasser 0,02 %) und kann auch als Lösungsmittel für chromatographische Trennungen benutzt werden, wie an einem Indigopräparat gezeigt wurde. [VB 318]

**GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden**

**Mainz, am 12. Mai 1960**

V. PRELOG, Zürich: Über den sterischen Verlauf der mikrobiologischen und enzymatischen Reduktion von Ketonen.

In etwa 70 Fällen konnte gezeigt werden, daß die sekundären Alkohole, welche durch mikrobiologische Reduktion von Ketonen (I) mit *Curvularia falcata* entstehen, die absolute Konfiguration II besitzen (hohe Produktstereospezifizität bei geringer Substratspezifizität)<sup>1)</sup>.



<sup>1)</sup> V. Prelog in: Steric Course of Microbiological Reactions. Churchill, London 1959, und unveröffentlichte Versuche.

Durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat und Chromatographie an Hydroxyapatit bzw. Aminocellulose ließen sich im zentrifugierten (20000 g) Zellsaft von *Curvularia falcata* wenigstens zwei Dehydrogenasen nachweisen, welche sich durch ihre Substratspezifität unterscheiden. Eine als Hauptkomponente des Enzymgemisches abgetrennte und eingehender untersuchte Dehydrogenase ist TPN-abhängig und überträgt den Wasserstoff direkt vom Coenzym auf das Substrat (Versuche mit TPND\*). Dekalone werden von diesem Enzym bevorzugt von der axialen Seite her angegriffen. Das zweite, weniger aktive Enzym zeigt dieselbe Produktstereospezifität, greift Dekalone aber von der äquatorialen Seite her an<sup>2</sup>).

Zur Erklärung der hohen Produktstereospezifizität der Dehydrogenasen aus *Curvularia falcata* und analoger Enzyme wurde die „zwei-Ebenen-Theorie“ aufgestellt, deren Konsequenzen zurzeit untersucht werden. Bei dieser Theorie wird angenommen, daß im Übergangszustand des Hydridtransfers der trigonale Kohlenstoff im Substrat, der Dihydropyridin-Kern des Coenzym und die aktive Stelle des Proteins aufeinander und zu einer Ebene parallel liegen, so daß die gegenseitigen Wechselwirkungen und besonders auch die Solvation energetisch möglichst günstig sind. Eine dazu senkrechte Ebene teilt dann das Substrat, das Coenzym und das Apoenzym in einen lipophilen, apolaren und einen hydrophilen, polaren Teil. Diese beiden Teile müssen in Substrat, Coenzym und Apoenzym übereinstimmen, damit die freie Enthalpie des Übergangszustandes niedrig wird. [VB 314]

**GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.**

am 19. Mai 1960

J. A. A. KETELAAR, Amsterdam: *Infrarotspektren von Kristallen.*

Neben dem infraroten Absorptionsspektrum eines Kristalls gibt es auch ein infrarotes Reflektions- und ein infrarotes Emissionsspektrum sowie das Raman-Spektrum des Kristalls. Diese Spektren, ihre Zusammenhänge und Unterschiede nach theoretischer und experimenteller Seite sowie auch die Unterschiede zu den Infrarotspektren von Flüssigkeiten und Gasen wurden gezeigt.

Das optische Verhalten, beschrieben durch Absorptionskoeffizient und Brechungsindex in Abhängigkeit von der Frequenz (Wellenlänge), ergibt Aufschluß über Frequenz, Oszillatorenstärke und Dämpfung der betreffenden Oszillatoren. Das Reflexionsspektrum kann oft bessere Dienste leisten als das Absorptionsspektrum, besonders bei Untersuchungen an festen anorganischen Substanzen.

Bei der Anfertigung gepreßter Scheiben aus KBr mit geringen Mengen anorganischer Salze entstehen in vielen Fällen leicht Mischkristalle. Die IR-Spektren dieser Mischkristalle geben Auskunft u.a. über Löslichkeit, Symmetrie und Wechselwirkung mit dem Wirtsgitter des fremden Ions, letzteres besonders durch die ausgeprägte Abhängigkeit der Frequenzen von der Natur des Wirtsgitters. [VB 315]

\*) TPND = mit Deuterium reduziertes Triphospho-pyridin-nucleotid.

<sup>2)</sup> Unveröffentlichte Versuche von W. Acklin, P. Baumann, W. R. Feldman u. A. P. Prieto.

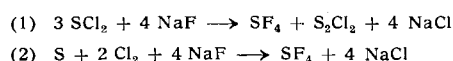
## Rundschau

**Kohlenwasserstoffe aus Graphit und atomarem Wasserstoff** entstehen nach *H. Wise*, *B. King* und *H. Inami* bereits bei Raumtemperatur. Es bilden sich u. a. Methan und Acetylen. Dieser Befund kann erklären, wieso Stahl in einer wasserstoff-haltigen Atmosphäre spröde wird: an Stahl adsorbierter Wasserstoff dissoziiert in Atome, die ins Innere des Metalles diffundieren können, wo sie mit Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen reagieren. Dadurch entsteht ein Druck im Metall, was zusammen mit der Entfernung des Kohlenstoffs von seinen Gitterplätzen den Stahl spröde macht. Bisher hatte man diesen Prozeß nur bei höheren Temperaturen für möglich gehalten. (Chem. Engng. News 38, Nr. 8, 52 [1960]). —Hg. (Rd 153)

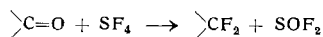
**Quarzkristalle wurden amorph**, wenn sie Stößen ausgesetzt wurden. Nach einem Stoß von 350 Kilobar waren im Pulverdiagramm der milchigen Bruchstücke ( $d = 2,64$ ) die Linien von  $\alpha$ -Quarz verbreitert, bei 600 Kilobar wurden optisch isotrope amorphe Fragmente ( $n = 1,46$ ,  $d = 2,22$ ) erhalten. Bisweilen traten amorphe

Körper mit intakter Kristallform auf. Die während des Stoßes auftretenden Temperaturen wurden berechnet, sie bleiben wesentlich unter dem Schmelzpunkt. Als Ursache für die Umwandlung wird angenommen, daß, wie Versuche von *Bridgman* und *Simon* zeigen, entgegen der *Murnaghan*schen Gleichung schon unterhalb der berechneten 600 Kilobar eine Glasphase die dichtere Phase wird. Eine Transformation unter Schockbedingungen wurde auch an einem Albit-Kristall ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) beobachtet. (*P. S. DeCarli* u. *J. C. Jamieson*, *J. chem. Physics* 31, 1675 [1959]). — *Hoe.* (Rd 224)

**Schwefeltetrafluorid** erhielten *C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. C. Smith* und *D. D. Coffman* auf folgenden Wegen: Reaktion von  $\text{SOCl}_2$  mit einer Suspension von NaF in Acetonitril (Gl. (1); 2 h bei 70 bis 80 °C, Ausb. bis zu 90 %). Einwirkung von  $\text{Cl}_2$  auf Schwefel oder Schwefel-Verbindungen in Gegenwart von NaF (Gl. (2);



200 bis 300 °C unter Druck, Ausb. bis zu 90 %). Umsetzung von Schwefel mit  $\text{JF}_5$  (12 h bei 100 bis 300 °C unter Druck; Ausb. 84 %, Reinheit 90 %). Nach W. R. Hasek, W. C. Smith und V. A. Engelhardt reagiert  $\text{SF}_4$  mit Carbonyl-Gruppen in guter Ausbeute zu Difluormethylen-Gruppen. Carbonsäuren werden

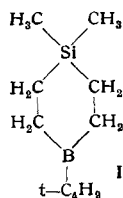


durch überschüssiges  $\text{SF}_4$  in Trifluormethyl-Verbindungen übergeführt, z. B. Benzoesäure in Trifluormethyl-benzol. Bei Anwendung eines Unterschusses an  $\text{SF}_4$  entsteht das Säurefluorid. C-C-Mehrfachbindungen werden nicht angegriffen. Carbonsäureanhydride, -halogenide, -ester und -salze liefern unter schärferen Bedingungen ebenfalls Trifluormethyl-Verbindungen oder Acylfluoride. Aus Anhydriden können auch  $\alpha$ -halogenierte Äther entstehen, z. B. reagierte Dichlor-maleinsäureanhydrid zu 3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetrafluor-2,5-dihydrofuran. Chinone reagierten teils wie Ketone (z. B. Anthrachinon), teils verlief die Umsetzung anders; so gab Benzochinon 1,2,4-Trifluorbenzol. Alkohole werden von  $\text{SF}_4$  zu Alkylfluoriden fluoriert, wobei größere Mengen Äther als Nebenprodukt entstehen. Tropolon ergab  $\alpha$ -Fluor-tropen. — Organoimino-schwefeldifluoride,  $\text{R}-\text{N}=\text{SF}_2$ , erhielten W. C. Smith, C. W. Tullock, R. D. Smith und V. A. Engelhardt aus Organo-isocyanaten und  $\text{SF}_4$ . Nitrile und  $\text{SF}_4$  reagierten zu Produkten des Typs  $\text{R}-\text{CF}_2-\text{N}=\text{SF}_2$ . Bromcyan, Cyanursäure,  $\text{NaCN}$  oder  $\text{NaSCN}$  liefern mit  $\text{SF}_4$  Trifluormethyl-iminoschwefeldifluorid,  $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{SF}_2$ . (J. Amer. chem. Soc. 82, 539, 543, 551 [1960]). —Ko. (Rd 189)

**Die Absorptions-Flammenphotometrie**, als Nullpunktmethode angewandt, liefert Analysenergebnisse, deren Fehler im Falle von K- und Na-Bestimmungen durchweg < 0,5 % des Wertes ist, wenn die zu bestimmenden Gehalte 1–100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  betragen. Eine für diese Arbeitsweise geeignete Apparatur ist von H. V. Malmstadt und W. E. Chambers so eingehend beschrieben worden, daß ein Nachbau möglich ist. Von einer Spektrallampe ausgehend fällt Licht einer geeigneten Grundlinie des zu bestimmenden Elementes durch eine laminare Flamme auf eine Photozelle. Probe- und Vergleichslösung werden abwechselnd unter Verwendung des gleichen Zerstäubers in einen Propan-Luft-Strom eingesprüht und darin nach Durchlaufen einer beheizten Zone in die Flamme eingebracht. Dabei werden der Vergleichslösung so lange abgemessene Mengen des zu bestimmenden Elementes zugesetzt, bis die Absorption der Flamme für das Licht der Spektrallampe beim Versprühen von Probe- und Vergleichslösung die gleiche ist. Die Methode besitzt prinzipielle Vorzüge gegenüber dem Arbeiten mit Eichkurven, auch sollen die Störungen durch anwesende Fremdionen geringer sein, als bei der Emissions-Flammenphotometrie. (Analytic. Chem. 32, 225 [1960]). —Bd. (Rd 201)

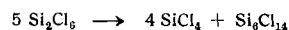
**Zur Bestimmung von Spuren Bor in Metallen wie Be, Zr, Th und U** lösen A. R. Eberle und M. W. Lerner die Proben mit Brom in einer Lösung von absolutem Methanol. Ein verbleibender Brom-Überschuß wird durch Zugabe von Beryllium-Pulver äußerst niedrigen Bor-Gehaltes weggenommen. Da der Borsäuremethylester aus wasserfreier Lösung leichter abzudestillieren ist als aus wasserhaltigen Lösungen, genügt es, 55 ml von den insgesamt zur Auflösung verwendeten 100 ml Methanol abzudestillieren, um das Bor quantitativ überzutreiben. Dabei bleibt etwa vorhandenes Fluor im Rückstand sofern seine Menge nicht mehr als einige Milligramm beträgt und wenigstens 1 g Probe eingesetzt wurde. Die weitere Arbeitsweise folgt bekannten Prinzipien. Das bei der Destillation in geringem Umfang mit übergehende Brom schließt die Anwendung einiger der bekannten Reagentien zur photometrischen B-Bestimmung aus, weswegen Diaminochrysazin als Farb-reagens verwendet wird, das gegen Brom nicht empfindlich ist. Das Verfahren gibt gute Werte bei Gehalten von  $10^{-2}$ – $10^{-5}$  % B und sollte auch auf die Untersuchung von Cu, Cd, Zn, Mg, Ca, Ti, Al, Bi, Fe, In, Tl, Sb, Co und Stähle angewendet werden können, da die genannten Metalle in Methanol-Brom ausreichend rasch gelöst werden. (Analytic. Chem. 32, 146 [1960]). —Bd. (Rd 202)

**1-t-Butyl-4,4-dimethyl-1-bora-4-sila-cyclohexan (I)**,  $\text{Kp}_2 = 44$  °C, entsteht nach M. F. Hawthorne bei der Addition von Trimethylamin-t-butylboran an die Doppelbindungen von Dimethyl-divinyl-silan in 58 % Ausbeute. Ganz allgemein addiert sich Trimethylamin-t-butylboran sehr leicht an Olefine (50 °C bis 60 °C, Atmosphärendruck), wobei Trimethylamin frei wird. So entsteht mit 1-Buten t-Butyl-di-n-butyl-boran (90 %), mit Butadien 1-t-Butyl-1-bora-cyclopentan (60 %). (J. Amer. chem. Soc. 82, 748 [1960]). —Ko. (Rd 197)



**Hydrochinon als Reagens in der Maßanalyse** ist zur reduktometrischen Bestimmung nicht nur von Gold, sondern auch von einer Reihe anderer Substanzen geeignet, z. B.: Chlor, Brom, Jod, Bromat, Jodat, Hexacyanoferrat(III), Dichromat, Vanadat, Cer, Iridium, Thallium, Kupfer, ferner sind indirekte Verfahren beschrieben für höhere Mangan- und Bleioxyde, Persulfate, Azide. Schwefelsaure Hydrochinon-Maßlösungen sind von bemerkenswerter Titerkonstanz. Zur Bestimmung von Kupfer wird die schwach salz- oder schwefelsaure Probelösung je 50 ml mit 25 ml 10-proz. Natriumacetat-Lösung, 3 g Ammoniummehlorid und 5–10 ml 10-proz. Ammoniumthiocyanat-Lösung versetzt und dann mit Hydrochinon-Maßlösung unter potentiometrischer Indikation des Äquivalenzpunkts (Platin als Indikatorelektrode) titriert. Die Potential-einstellung geht sehr rasch vor sich. Die Bestimmung wird nicht gestört durch Ag, Hg, Ni, Ba, Zn, Mn, Ca, Co, Pb, Cd, Al, As(III), Sb(III), W(VI), Mo(VI). (Z. analyt. Chem. 172, 321 [1960]). —Bd. (Rd 203)

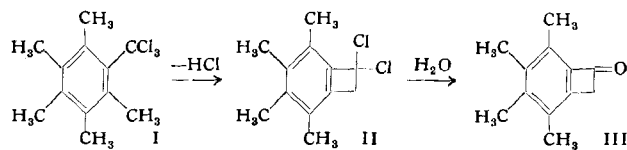
$\text{Si}_2\text{Cl}_4$  erhielten A. Kaczmarezyk und G. Urry durch Disproportionierung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  nach



in Gegenwart von 2 % Trimethylamin. Die Reaktion wurde in einem abgeschmolzenen evakuierten Rohr bei Zimmertemperatur ausgeführt (12 h). Bei höheren Temperaturen katalysieren schon Spuren von Trimethylamin eine weitere Disproportionierung zu  $\text{SiCl}_4$  und einem gelben Festkörper ( $\text{SiCl}_3$ )<sub>x</sub>, der von allen anderen bisher beschriebenen Si-, Subchloriden“ verschieden ist.  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$  ist löslich in  $\text{SiCl}_3\text{H}$  und Äther, unlöslich in Benzol und  $\text{CCl}_4$ . (J. Amer. chem. Soc. 82, 751 [1960]). —Se. (Rd 187)

**Mikromengen Cyanid bestimmen** Y. Tanaka und S. Yamamoto durch Titration mit  $10^{-4}$  m  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung; als Indikator dient eine Lösung von Kupfer-diäthylthiocarbamat in  $\text{CCl}_4$ , deren braune Farbe am Endpunkt verschwindet. Störungen durch Halogenide oder organische Verbindungen lassen sich durch Wasserdampfdestillation umgehen. Der Fehler beträgt bei Mengen von 30 bis 140  $\gamma$  KCN  $\pm 1,3 \gamma$ . (Japan Analyst 9, 6 [1960]). —Ko. (Rd 196)

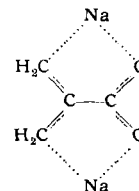
**Eine neue Synthese von Benzocyclobuten-Derivaten** besteht nach H. Hart und R. W. Fish im Erhitzen (110–125 °C) von Trichlor-methyl-pentamethyl-benzol (I) in einem trockenen Stickstoff-Strom. Nach dem Abkühlen und Umkristallisieren aus Pentan isoliert man eine bei 73–74 °C schmelzende Verbindung (II), die



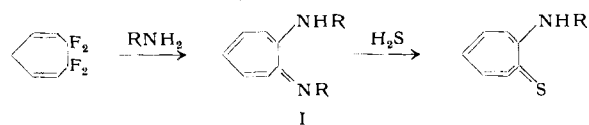
sich mit wäßrigem Aceton in das Keton III ( $\text{Fp} = 153$ – $154$  °C) überführen läßt. III entsteht aus I mit einer Gesamtausbeute von 89 %. (J. Amer. chem. Soc. 82, 749 [1960]). —Hg. (Rd 192)

**Die Reduktion von Amidn durch  $\text{LiAlH}_4$**  verläuft, nach M. S. Newman und T. Fukunaga, über die Nitrile. Bei der Umsetzung von Tri-isopropylacetamid wurden bei Anwendung eines halben Mol  $\text{LiAlH}_4$  55–60 % Tri-isopropylnitril isoliert. Mit dem sterisch weniger gehinderten Benzamid erhielt man gleichartige Resultate. Benzonnitril wird von  $\text{LiAlH}_4$  bei 0–5 °C momentan zu Benzylamid reduziert. Es wird angenommen, daß das Reagens als starke Base in der ersten Stufe in einer Säure-Base-Reaktion unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung ein Amid-Salz bildet, das mit weiterem  $\text{LiAlH}_4$  zum Nitril reagiert. (J. Amer. chem. Soc. 82, 693 [1960]). —Se. (Rd 186)

**Natrium- $\beta$ -natrium-methacrylat** hat D. O. DePree aus Natrium-methacrylat und Natriumamid bei 200 °C hergestellt.  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3\text{Na})\text{COONa}$  ist bis zu 250 °C thermisch stabil und reagiert bei 20 °C nur langsam mit trockener Luft. Carboxylierung mit  $\text{CO}_2$  bei Zimmertemperatur liefert Dinatriumitaconat, während nach Methylierung mit Dimethylsulfat Natrium- $\beta$ -methacrylat isoliert wird. Auf Grund der hohen thermischen Stabilität wird eine cyclische Struktur vorgeschlagen, in der Allyl- und Carbonyl-Funktion zur Stabilisierung beitragen. Möglicherweise liegen höhere Assoziate vor. (J. Amer. chem. Soc. 82, 721 [1960]). —Se. (Rd 188)



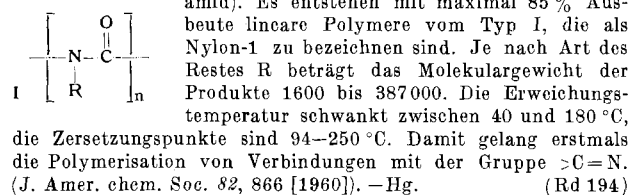
**Neue Tropolon-Analoga** stellten W. R. Brasen, H. E. Holmquist und R. E. Benson dar. Tetrafluor-cycloheptadien, das sich aus Cyclopentadien und Tetrafluor-äthylen gewinnen läßt, reagiert mit prim. Aminen in 30–80 % Ausbeute zu N,N'-disubstituierten 1-Amino-7-imino-1.3.5-cycloheptatrienen, die mit Schwefelwasserstoff die 1-Amino-7-thioxo-1.3.5-cycloheptatriene ergeben. Aus dem kernmagnetischen Resonanzspektrum geht hervor, daß in



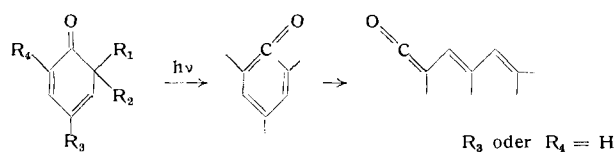
Verbindungen vom Typ I ( $R = CH_3$ ) beide N-Atome identisch sind, d. h. das H-Atom muß der Amino- und Imino-Gruppe gemeinsam gehören. (J. Amer. chem. Soc. 82, 995 [1960]). —Hg. (Rd 193)

**Ein neues Verfahren zur Herstellung kristallinen Polyvinylchlorids** beschreibt P. H. Burleigh. Man polymerisiert Vinylchlorid mit gewöhnlichen Radikalbildnern (z. B. Azo-diisobutyronitril) bei 50 °C in einem aliphatischen Aldehyd (n-Butyr-aldehyd, 2-Äthyl-hexylaldehyd) als Lösungsmittel. Das syndiotaktische Produkt besitzt ein Molekulargewicht von etwa 5000. Ein Polymerisationsansatz besteht aus 1 Mol Monomer, 1 Mol Aldehyd und 1 mMol des Katalysators. Wie der Aldehyd die Bildung des sterisch regelmäßigen Polymers bewirkt, ließ sich noch nicht klären. (J. Amer. chem. Soc. 82, 749 [1960]). —Hg. (Rd 190)

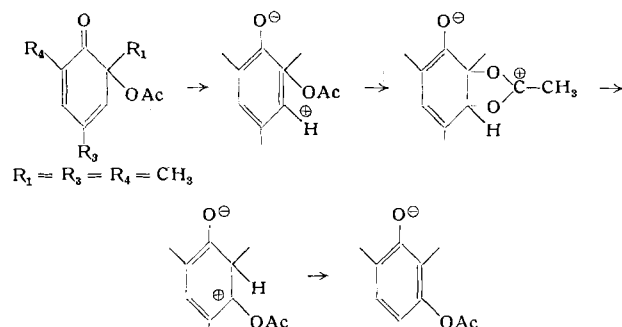
**Die Homopolymerisation von Monoisocyanaten** gelang V. E. Shashoua, W. Sweeney und R. F. Tietz bei –20 bis –100 °C mit anionischen Katalysatoren (z. B. NaCN in N,N-Dimethyl-formamid). Es entstehen mit maximal 85 % Ausbeute lineare Polymere vom Typ I, die als Nylon-1 zu bezeichnen sind. Je nach Art des Restes R beträgt das Molekulargewicht der Produkte 1600 bis 387000. Die Erweichungstemperatur schwankt zwischen 40 und 180 °C, die Zersetzungspunkte sind 94–250 °C. Damit gelang erstmals die Polymerisation von Verbindungen mit der Gruppe  $>C=N$ . (J. Amer. chem. Soc. 82, 866 [1960]). —Hg. (Rd 194)



**Die Photolyse von substituierten Cyclohexadienonen** (o-Chinolen) führt nach D. H. R. Barton und G. Quinkert zu einer Ringspaltung unter Bildung eines Ketens. Dies entsteht zunächst in einer cis-Form, die sich in eine trans-Form umlagert. Belichtet man in Gegenwart nucleophiler Agentien (Wasser, Amine), so läßt sich das



Keten in Ausbeuten zwischen 60 und 90 % (unter Stickstoff) als Säure bzw. deren Amid isolieren. Bei Cyclohexylamin tritt wegen der starken Basizität desamins gleichzeitig die Wanderung einer Doppelbindung in die Konjugation zur Carboxyl-Gruppe ein. Bei 2.4.6-trisubstituierten o-Chinolen ist die Ausbildung der trans-Form des Ketens sterisch erschwert. Man beobachtet deshalb bei

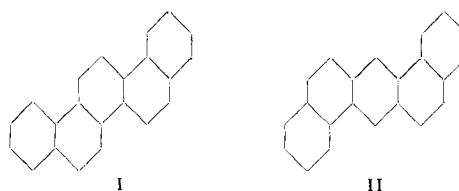


6-Allyl-2,4,6-trimethylcyclohexa-2,4-dien-1-on keine Reaktion, während bei der entspr. 6-Acetoxy-Verbindung eine langsame Aromatisierung zum 3-Acetoxybenzol über einen cyclischen Zwischenzustand eintritt. (J. chem. Soc. [London] 1960, 1). —Wo. (Rd 176)

**Zur Stabilisierung von Aminosäuren, die sich bei der Proteinhydrolyse zersetzen**, empfehlen B. Keil und F. Šorm die katalytische Hydrierung des Proteins. Allerdings müssen Cystein und Methionin zuvor entschweifelt werden. Aus Cystein entsteht dabei Alanin. Entschweifelt man mit Raney-Nickel, das vorher mit  $^3H_2O$  behandelt wurde, so wird das neu gebildete Alanin Tritium enthalten und läßt sich von den anderen, ohnehin im Protein vorkommenden Alanin-Resten unterscheiden. Bei der anschließenden Hydrierung des Proteins in 0,1 n HCl mit einem Pt-Katalysator bildet sich aus Tryptophan das gegen Hydrolyse beständige Octahydro-Derivat. Phenylalanin und Tyrosin werden beide in Cyclohexylalanin überführt. (Biochim. biophysica Acta 38, 146 [1960]). —Hg. (Rd 154)

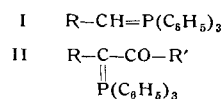
**Zur Unterscheidung zwischen  $\alpha$ -Aminosäuren und anderen ninhydrin-positiven Substanzen** auf fertig entwickelten Papierchromatogrammen taucht man das Papier in eine 0,25-proz. methanolische Lösung von  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , die 2 % wasserfreies Na-Acetat enthält, und trocknet 2 min bei 70 °C. Danach wird das Chromatogramm in eine 0,2-proz. Lösung von Ninhydrin in Aceton getaucht, 1 min bei Raumtemperatur und 40–50 sec bei 70 °C getrocknet. Unter diesen Bedingungen erscheinen  $\alpha$ -Aminosäuren überhaupt nicht oder höchstens als ganz schwach violette Flecken. Einzig Glycin und Glycyl-peptide bilden gelbe oder orange-farbene Flecken. Alle Verbindungen, die nicht Mono- $\alpha$ -amino-carbonsäuren sind, geben die übliche Ninhydrin-Reaktion. (P. O. Larsen u. A. Kjaer, Biochim. biophysica Acta 38, 148 [1960]). —Hg. (Rd 155)

**Die Umlagerung von Piceen zu 1.2.5.6-Dibenzanthracen** beobachteten N. P. Buu-Hoi und D. Lavit. Bei der Darstellung von 1.2.4.5.8.9-Tribenzopyran nach der Methode von Zinke, Ott und Schuster (Anlagerung von Benzol an Piceen bei Gegenwart von



$AlCl_3$ ) wurden mehr als 10 % des Piceens (I) als 1.2.5.6-Dibenzanthracen (II) isoliert. Hier erscheint als einzige Möglichkeit der Erklärung eine Umlagerung  $I \rightarrow II$ . (Proc. chem. Soc. [London] 1960, 120). —Ost. (Rd 221)

**Einen neuen Weg zu Ketonen** fand H. J. Bestmann. Triphenylphosphin-alkylene (I) bilden in Benzol mit Carbonsäurechloriden Triphenylphosphin-acyl-alkylene (II) und Triphenylphosphoniumchloride, aus denen erneut das Ylid dargestellt werden



kann. Dabei fällt das Phosphoniumchlorid aus (70–90 % Ausb.), während das acylierte Phosphinalkylen in Lösung bleibt und durch Eindampfen gewonnen werden kann (60–80 % Ausb.). Triphenylphosphin-acyl-alkylene, bei denen R nicht aromatisch ist, können zu den Ketonen hydrolysiert werden. So ergab Triphenylphosphin-acetyl-methylen in 83 % Ausbeute Aceton, Triphenylphosphin-benzoylmethylen in 93 % Ausbeute Acetophenon und Triphenylphosphin-benzoyl-äthylen in 85 % Ausbeute Propiophenon. (Tetrahedron Letters 1960, Nr. 4, S. 7). —Ost. (Rd 222)

**Ein 30-gliedriges, ringförmiges, vollkommen konjugiertes Polyolefin** stellten F. Sondheimer, R. Wolovsky und Y. Gaoni dar. Sie isomerisierten das makrocyclische Polyacetylen Cyclotriacont-1.3.7.9.13.15.19.21.25.27-decaen durch Erhitzen mit K-tert.-butylat in tert. Butanol/Benzol zum Cyclotriacont-1.3.7.9.13.15.19.21.25.27-decaen-5.11.17.23.29-pentain und reduzierten die Dreifachbindungen dieser Substanz katalytisch mit  $H_2/Pd$  zu Doppelbindungen. Das so gebildete Polyolefin ist von Interesse, weil es der Hückelschen Bedingung für den aromatischen Zustand entspricht (Vorhandensein von  $(4n + 2) \pi$ -Elektronen, hier  $n = 7$ ) und wahrscheinlich ebene Konfiguration besitzen kann, sich also aromatisch verhalten sollte. Dies trifft jedoch nicht zu, die Verbindung ist instabil<sup>1)</sup> und zersetzt sich bereits beim Stehen am Licht oder in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur. (J. Amer. chem. Soc. 82, 754, 755 [1960]). —Hg. (Rd 195)

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 72, 89 [1960].