

Cytochrom f): $C \rightarrow C^+$. Die Absorptionsänderungen bei 475 und 515 m μ erfolgen durch die Reduktion eines Stoffes Q, der wahrscheinlich mit Plastochinon identisch ist: $Q \rightarrow Q^-$. Bei Anregung der Chlorophyll-680-Bande erfolgt fast ausschließlich die Oxydationsreaktion an C. Die Reduktion von Q wird durch Anregung der 670-Bande verursacht. Der Nachweis von zwei photochemischen Reaktionen führt zum Reaktionsschema der Abb. 1. Es steht mit den folgenden Ergebnissen in Einklang: 1. Bei Erregung von Chl-680 und Chl-670 an *Chlorella* ist die Dauer der Rückreaktion von $Q^- \rightarrow Q$ und die von $C^+ \rightarrow C$ gleich groß und beträgt 10^{-2} sec, weil C^+ und Q^- miteinander reagieren. — 2. Bei Erregung von praktisch nur Chl-680, wird die Rückreaktion von $C^+ \rightarrow C$ auf ~ 1 sec verlängert, weil praktisch kein Q^- zur Reduktion von C^+ zur Verfügung steht. — 3. An mit Wasser extrahierte Spinat-Chloroplasten können oxydierte Farbstoffe ox. S_1 mit einem Redoxpotential bis ~ 0 Volt an Q^- angekoppelt werden²⁾. Dadurch kann die Rückreaktion von $Q^- \rightarrow Q$ auf $4 \cdot 10^{-4}$ sec beschleunigt werden, da Q^- außer durch C^+ zusätzlich durch die Farbstoffe oxydiert wird. Daraus folgt weiter, daß das Redoxpotential von Q ca. 0 Volt beträgt ($p_H \approx 7$). Letzteres ist in Übereinstimmung damit, daß die in-vivo-Chinone ein Potential von ca. 0 Volt besitzen. — 4. An C^+ kann man reduzierte Farbstoffe wie Dichlorphenol-indophenol koppeln. Dadurch wird die Rückreaktion von $C^+ \rightarrow C$ auf ca. 10^{-3} sec beschleunigt, weil C^+ außer durch Q^- zusätzlich durch den Farbstoff reduziert wird. — 5. Durch oxydierte Stoffe ox. S_2 (Ferri-cyanid) kann man einen Stoff der Gruppe C (C_{430}) chemisch oxydieren. Anschließend Belichtung ergibt an Stelle der normalerweise in $\leq 10^{-5}$ sec bei 430 m μ auftretenden negativen nun positive Absorptionsänderungen bei 430 m μ , die erst in $\sim 10^{-2}$ sec entstehen. Das ist in Übereinstimmung mit dem Schema: Bei Belichtung wird Q^- gebildet; dies reagiert mit dem chemisch schon vorgebildeten C_{430}^+ und reduziert es in 10^{-2} sec zu C_{430} . Die Reaktion zu C_{430} ist mit einer Absorptionsänderung bei 705 m μ verbunden. Für das Redoxpotential der Stoffgruppe C ergibt sich ca. + 0,4 Volt. — Z und Y sind unbekannt. Das Potential von Z muß $\sim -0,4$ Volt betragen, da TPN von Chloroplasten reduziert werden kann. Das Potential von Y muß mindestens das von OH^-/O_2 ($\sim +0,8$ V) besitzen, da bei der Photosynthese durch die Wasseroxidation (Wasserspaltung) O_2 entsteht. ATP kann aus ADP und P durch die zwischen Kreis 2 und 3 freiwerdende Energie synthetisiert werden. Mit TPNH₂ und ATP läßt sich nach dem von Calvin³⁾ angegebenen Cyclus CO_2 zu Zucker reduzieren.

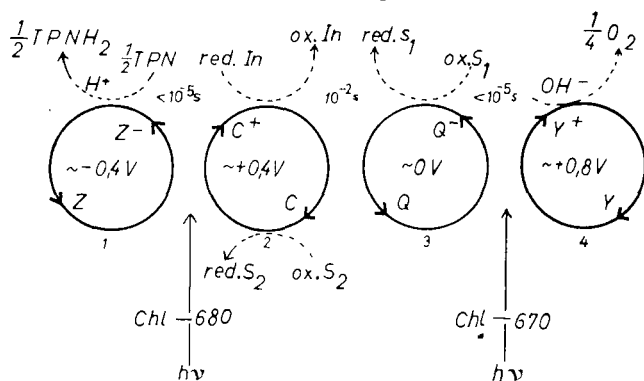


Abb. 1

Ein der Abb. 1 entsprechendes hypothetisches Schema wurde von Hill⁴⁾ diskutiert. H. Kuhn machte uns darauf aufmerksam, daß H. Kautsky⁵⁾ aus Fluoreszenzänderungen ein Schema abgeleitet hat, das ebenfalls dem in Abb. 1 entspricht. Die in ⁵⁾ angegebenen Begründungen stehen jedoch im Gegensatz zu unseren Ergebnissen. Darüber wird später ausführlich diskutiert.

[VB 484]

Max-Planck-Institut Heidelberg

am 12. Juni 1961

O. TH. SCHMIDT, Heidelberg: Die anomeren Glucogalline, ein Beitrag zum Studium der Acyl-Wanderung.

Bei dem von E. Fischer und M. Bergmann⁶⁾ sowie O. Th. Schmidt und J. Herok⁷⁾ beschriebenen α -Glucogallin (1-Galloyl- α -glucose) handelt es sich in Wirklichkeit um 2-Galloyl- α -glucose, entstanden aus Heptaacetyl- α -glucogallin^{6,7)} durch Wanderung der Gallussäure von C_1 nach C_2 der Glucose bei der Entacetylierung mit al-

⁶⁾ H. T. Witt u. A. Müller, Z. physik. Chem. N. F. 21, 1 [1959].

⁷⁾ M. Calvin, Angew. Chem. 68, 253 [1956].

⁸⁾ R. Hill u. F. Bendall, Nature [London] 186, 136 [1960].

⁹⁾ H. Kautsky, W. Appel u. H. Amann, Biochem. Z. 332, 277 [1960].

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 829 [1919].

¹¹⁾ Liebig's Ann. Chem. 587, 63 [1954].

koholischem Ammoniak. 2-Galloyl- α -glucose wurde durch Umsatz von 1.3.4.6-Tetraacetyl- α -glucose mit Triacetyl-galloyl-chlorid und anschließende Entacetylierung synthetisiert und mit dem vermeintlichen α -Glucogallin identifiziert. Heptaacetyl- β -glucogallin erleidet bei der Entacetylierung keine Acyl-Wanderung.

Zur Synthese des echten α -Glucogallins wird 2.3.4.6-Tetra-benzyl- α -glucose⁸⁾ mit Tribenzylgalloyl-chlorid umgesetzt und das erhaltene Heptabenzyl- α -glucogallin hydrogenolytisch entbenzyliert. Auf einem zweiten Weg wird Tetrabenzyl- α -glucose mit Triacetyl-galloylchlorid zur Reaktion gebracht, die entstandene 1-(Triacetyl-galloyl)-2.3.4.6-tetrabenzyl- α -glucose zuerst zur 1-Galloyl-2.3.4.6-tetrabenzyl-glucose entacetyliert, sodann diese entbenzyliert.

α -Glucogallin ist eine schön kristallisierende Verbindung, Fp 171–173 °C, spez. Drehung +79 ° (Wasser).

In einer vergleichenden Untersuchung wurden die beiden anomeren Glucogalline mit Pyridin/Wasser 0,5:9,5 und 1:1 behandelt. Nur α -Glucogallin erleidet Acyl-Wanderung zur 2-Galloyl-glucose, und zwar mit Pyridin/Wasser 1:1 wesentlich langsamer als mit der verdünnteren Pyridin-Lösung. Bei der papierchromatographischen Verfolgung der Entacetylierung von Heptaacetyl- α -glucogallin mit alkoholischem Ammoniak zeigt sich, daß vorweg und sehr schnell die an die Gallussäure gebundenen Acetylgruppen abgelöst werden und daß die Acyl-Wanderung über das als Zwischenprodukt auftretende freie α -Glucogallin verläuft.

Mit 1n HCl oder Toluolsulfonsäure findet sich weder beim α -, noch beim β -Glucogallin Acyl-Wanderung. [VB 491]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 8. Juni 1961 in Mainz

E. THILO, Berlin: Kondensierte Phosphate und Arsenate mit ringförmigen Anionen.

Im allgem. werden Metaphosphate mit ringförmigen Anionen aus Dihydrogen-monophosphaten durch Erhitzen hergestellt. Beim Behandeln mit Alkali gehen sie unter Aufspaltung der Anionen-Ringe in Polyphosphate über; das Trimetaphosphat $Na_3(P_3O_9)$ z. B. in das Tripolyphosphat $Na_5P_3O_{10}$. Eine direkte Umkehrung dieser Reaktionen ist nicht möglich. Sie gelingt im Fall der trimeren Verbindungen aber über Zwischenreaktionen durch Behandeln der Alkalipolyphosphate mit Gemischen aus Eisessig und Essigsäureanhydrid schon bei Zimmertemperatur. Aus $K_5P_3O_{10}$ entsteht dabei eine neue Modifikation des Trimetaphosphates. Diese erwies sich als isomorph mit der β -Form der Entwässerungsprodukte des Kalium-dihydrogenarsenates bzw. der entspr. Kalium-arsenatophosphate. Daß diese Substanzen tatsächlich Gemische von Salzen mit den bisher unbekannten ringförmigen Anionen $(P_3O_9)^{3-}$, $(P_2AsO_9)^{3-}$, $(PAs_2O_9)^{3-}$ und $(As_3O_9)^{3-}$ sind, ließ sich quantitativ chromatographisch⁹⁾ bestätigen.

Leicht gelingt die Cyclisierung von Amidotri- und -tetraphosphat. Sie tritt unter Abspaltung von NH_4^+ schon beim Ansäuern ihrer Lösungen ein.

Außerdem wurde gezeigt, daß die Bildung von Trimeta- und Tetrametaphosphat in warmen Lösungen von Polyphosphaten nicht – wie bisher angenommen – mit der hydrolytischen Bildung von Monophosphat gekoppelt ist, sondern unabhängig davon durch Umlagerungsreaktionen vom Innern der Anionenkette her erfolgt. Durch Kationen wird diese Reaktion um so stärker hydrolysiert, je fester diese an das Polyphosphat gebunden sind.

Die von Van Wazer angegebene Existenz kleiner Mengen von Pentameta- und Hexametaphosphaten im Grahamschen Salz ließ sich bestätigen. [VB 489]

Chemisches Institut der Universität Gießen

am 13. Juni 1961

G. HENSEKE, Freiburg/Sa.: Heterocyclische Verbindungen aus Zuckern.

Es wurde über die Bedeutung der Osonhydrazone und der Dehydro-L-ascorbinsäure für Synthesen in der Chinoxalin- und Pteridin-Reihe berichtet. Das Gemisch der angular anellierten isomeren 2-bzw. 3-[D-Arabo-tetrahydroxy-butyl]-5.6-benzochinoxaline konnte durch Umsetzung mit Phenylhydrazin in saurer Lösung getrennt werden, da nur das 2-[D-Arabo-tetrahydroxy-butyl]-6.7-benzo-chinoxalin zum Flavazol-Derivat dehydriert wird. Die gleichzeitige Einwirkung von o-Phenylendiamin und Phenylhydrazin auf Dehydro-L-ascorbinsäure führt zum 2-Hydroxy-3-[1'-phenylhydrazono-L-threo-2'.3'.4'-trihydroxy-butyl]-2.2'-an-

⁸⁾ O. Th. Schmidt, T. Auer u. H. Schmadel, Chem. Ber. 93, 556 [1960].

⁹⁾ I. Grunze, K. Dostál u. E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 302, 221 [1959].

hydro-chinoxalin, dessen Natriumsalz beim Erhitzen in Wasser unter Herausbildung eines anellierten Pyrazol-Ringes zum 1-Phenyl-3-[1-threo-trihydroxypropyl]-flavazol kondensiert. Dagegen entstehen unter dem Einfluß von Hydroxylamin-hydrochlorid das 2-Hydroxy-8-[1-phenyl-5'-hydroxymethyl-pyrazolyl-(3')]-chinoxalin. In der Pteridin-Reihe wurde die Bildung entsprechender Pyrazolo-4',5':6,7-pteridine unter analogen Bedingungen nicht

beobachtet. Ihre Synthese gelingt durch Umsetzung von 1-Phenyl-4-[1-phenyl-5-oxo-pyrazoliden-(4)-amino]-pyrazolon-(5) mit 4,5-Diamino-uracilen. Dabei bilden sich im sauren Medium zunächst intensiv farbige Anile, die in ihrer Konstitution den Rubazonsäuren oder der Purpursäure entsprechen und in neutralen oder basischen Lösungsmitteln unter Farbaufhellung zu linear anellierten Pyrazolo-pteridinen weiter kondensieren. [VB 492]

Rundschau

Die Reindarstellung von Californium-Verbindungen durch B. B. Cunningham und J. C. Wallmann beschreibt G. T. Seaborg. Ausgehend von einem alten Berkelium-249-Präparat wurde das durch den β -Zerfall des ^{249}Bk gebildete ^{249}Cf vom noch nicht zerfallenen Bk durch Ionenaustausch abgetrennt. Durch Verbrennen des Ionenaustauscherharzes bei 1300 °C im Luftstrom entsteht ein dunkles, höheres Oxyd des Californiums. Dieses wurde durch Behandeln mit HCl-Gas bei 450 °C in das Chlorid CfCl_3 übergeführt. Durch Dampfphasenhydrolyse in $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre bei 450 °C entsteht aus dem Chlorid CfOCl , das sich mit Wasserdampf bei 600 °C zu Cf_2O_3 umsetzen läßt. (G. T. Seaborg, Nucl. Sci. Engng. 9, 475 [1961]). —We. (Rd 769)

Hochradioaktive Teilchen von den russischen Kernwaffenexplosionen im Herbst 1958 wurden von J. Sisejsky untersucht. Die Probenahme geschah mit Glasfaserfiltern am Boden oder mit Flugzeugen bis maximal 13 km Höhe. Von den Proben wurden Autoradiographien mit besonders für Elektronen empfindlichen Filmen hergestellt und die Schwärzungsdurchmesser bestimmt. Dann wurden die Teilchen auf Zelluloidfilme mit Glasunterlage übertragen und mit einer gelförmigen Kernspuremulsion bedeckt. Durch Umkehrentwicklung entstehen klare kreisförmige Autoradiographien der Teilchen, in deren Zentrum die Teilchen im Mikroskop sichtbar sind. Die Teilchen waren farblos bis rötlich, durchscheinend und mehr oder weniger kugelförmig. Der Zusammenhang zwischen der β -Aktivität A in dpm und dem Teilchendurchmesser d in μ läßt sich 120 Tage nach der Explosion grob wiedergeben durch die Beziehung $A = 6,7 \text{ d}^3$. Dabei weichen die Einzelwerte von dieser Beziehung in 86 % der Fälle um einen Faktor <3 ab, in den übrigen 14 % um mehr. (Science [Washington] 133, 735 [1961]). —Sn. (Rd 750)

Uran- und Plutoniumoxyde werden durch Schwefeltetrafluorid fluoriert. Nach C. E. Johnson et al. entstehen aus UO_3 bzw. UO_2F_2 und SF_6 bei 300 °C in guter Ausbeute UF_6 und SOF_2 . U_3O_8 liefert mit SF_6 bei 400 °C ein Gemisch aus $2 \text{UF}_6 + \text{UF}_4$. UO_2 und PuO_2 ergeben bei 500 °C UF_4 bzw. PuF_4 . UF_4 wird bei 500 °C durch SF_6 zu UF_6 reduziert, daneben entsteht SF_6 . Mit PuF_4 tritt die entsprechende Reduktion zu PuF_4 bereits bei 30 °C ein. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1620 [1961]). —Ko. (Rd 785)

Über SO_3 -Addukte mit Verbindungen von Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe berichten M. Becke-Goehring und H. Thielemann. Triphenylphosphin ergibt mit SO_3 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{SO}_3$, Fp 191 °C (Zers.). Triphenylarsin bildet gleichfalls ein Addukt, das sich aber bei Zimmertemperatur rasch in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsO} + \text{SO}_3$ zersetzt. Triphenylantimon wird sofort zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbO}$ oxydiert, das mit überschüssigem SO_3 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}-\text{O}-\text{SO}_3$ liefert. Überraschenderweise bildet Triphenylwismut ein sehr stabiles Addukt $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}-\text{SO}_3$, Fp 236 °C (Zers.); Hydrolyse gibt $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$ zurück. Triphenylamin wird durch SO_3 zur Triphenylamin-trisulfonsäure sulfoniert. Triphenylphosphinoxid und -sulfid reagieren zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{X}-\text{SO}_3$ (X = O bzw. S), während das Selenid zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{O}-\text{SO}_3 + \text{Se}$ oxydiert wird. (Z. anorg. allg. Chem. 308, 33 [1961]). —Ko. (Rd 788)

Die Darstellung von Ferrocenyl-Grignard-Verbindungen gelang H. Schechter und J. F. Helling aus Halogen-ferrocenen und Magnesium in Tetrahydrofuran bei Gegenwart von Methyljodid oder Äthylenbromid als Initiator. Die Reaktion wird unter Schutzgas (N_2) unterhalb 50 °C ausgeführt und verläuft in guter Ausbeute. Mit 1,1'-Dibrom-ferrocen entstand die Di-Grignard-Verbindung in 59 % Ausbeute. Bei höheren Temperaturen zerfallen die Ferrocen-Grignard-Verbindungen zu Ferrocen und Biferrocenyl; das letztere entsteht bei Gegenwart von CoCl_2 in 80 % Ausbeute. (J. org. Chemistry 26, 1034 [1961]). —Ko. (Rd 784)

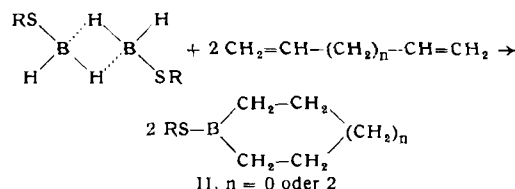
Reines Vinylolithium, $\text{CH}_2=\text{CHLi}$ (I), gewinnen E. C. Juenge und D. Seyferth durch eine Metallaustauschreaktion nach:



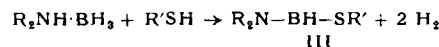
in Äther (Rückfluß, 90 % Ausb.). Das ausgeschiedene Metall wird abfiltriert und 1 nach Abdampfen des Solvens und Waschen mit

Ligroin rein erhalten. Frisch bereitet, ist I pyrophor, verändert sich jedoch nach kurzer Zeit auch unter Stickstoff. Es zersetzt sich ohne zu schmelzen und entwickelt mit Wasser Äthylen. Bei Lagerung tritt vermutlich langsame Polymerisation ein. (J. Org. Chemistry 26, 564 [1961]). —Se. (Rd 736)

Di-, Tri- und Tetra-alkylthio-diborane erhielt B. M. Mikhailov aus Diboran und Thiolen in Äther. Beim Erhitzen mit überschüssigem Thiol entstehen daraus Trialkyl-thioborate, $\text{B}(\text{SR})_3$. Tri- und Tetra-alkylthio-diborane liefern bei Einwirkung von prim. Aminen Tri-N-alkyl-borazole (die ersten außerdem Alkylaminoborane). Durch Addition von Di-alkylthio-diboranen an olefinische Doppelbindungen (in Äther) erhält man Alkylthio-dialkylborane (I); daneben bilden sich durch Disproportionierung Bortrialkyl und Tetra-alkylthio-diboran. Mit Dienen entstehen 1-Alkylthio-1-bora-cycloalkane (II):



Dialkylamin-borine ($\text{R}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$) und Dialkylaminoborine ($\text{R}_2\text{N}-\text{BH}_2$) reagieren bei 100 °C mit Thiolen zu Dialkylamino-



alkylthio-borinen (III). Trialkyl-thioborate und Bortrialkyle synproportionieren beim Erhitzen zu Alkylthio-alkylboranen. (Chem. Soc. [London] Anniversary Meetings, Liverpool 1961, S. 20). —Ko. (Rd 787)

Die spektrophotometrische Bestimmung von Submikro-Mengen Orthophosphat in natürlichem Wasser gelang K. Sugawara und S. Kanamori, indem sie das Phosphat in Phosphormolybdat überführten, dieses mit n-Butanol/Chloroform extrahierten und anschließend zerlegten. Durch spektrophotometrische Bestimmung des freigewordenen Molybdäns als Thiocyanat-Komplex konnten sie indirekt den Phosphatgehalt von Wasserproben bestimmen. Es sind Mengen von 0,02–1,00 μg Phosphor mit einer Fehlergrenze unterhalb 5 % bestimmbar. (Bull. chem. Soc. Japan 34, 258 [1961]). —De. (Rd 728)

Methinphosphid, die erste Verbindung mit einer $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung, konnte T. E. Gier darstellen. Er leitete Phosphin bei einem Druck von 40 Torr durch einen zwischen Graphit-Elektroden brennenden Lichtbogen (50 bis 100 A, 25 V). Das gasförmige Produkt wurde in einer Kältefalle (–196 °C) aufgefangen und gaschromatographisch getrennt (He als Trägergas, Oxalsäure-N,N-dimethylamid-Äthylester auf Kieselgel als stationäre Phase). Neben Spuren Phosphin und Äthen wurden HCP und Acetylen im Molverhältnis 1:4 eluiert. Methinphosphid ist ein farbloses, nur unterhalb seines Tripelpunktes (–124 \pm 2 °C) beständiges Gas. Ab –130 °C polymerisiert es zu einer festen schwarzen Masse. Monomer und frisch hergestelltes Polymer entzündeten sich auch bei tiefer Temperatur an der Luft. Die Formel $\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}$ wurde massenspektroskopisch (Molgewicht 44) und IR-spektroskopisch durch Vergleich mit dem HCN-Spektrum bewiesen. Außerdem bildet sich mit HCl bei –110 °C H_2CPCl_2 als einziges Produkt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1769 [1961]). —Hg. (Rd 778)

Bei einer kritischen Untersuchung der Mikro-Kjeldahl-Bestimmung fand P. R. W. Baker, daß von 21 Katalysatoren bzw. Katalysatorengemischen HgO am besten geeignet ist und daß ein hoher Kaliumsulfat-Zusatz zur Schwefelsäure günstig ist. Als leicht bzw. schwer zu zersetzende Mustersubstanz wurde Benzylthiuroniumchlorid bzw. Nicotinsäure verwendet. Folgende Arbeitsweise wird empfohlen: 5 mg Probe, 20 mg HgO , 2,25 g K_2SO_4 und 1,5 ml Schwefelsäure (konz.) werden im 30 ml Kjeldahl-Kolben zunächst