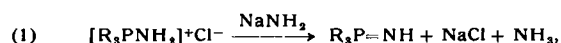


Südwestdeutsche Chemie-Dozenten-Tagung

München, 24. bis 27. Mai 1961

R. APPEL, Heidelberg: Darstellung und Reaktionen von nicht-metallischen Imin-Verbindungen.

Die bisher unbekannten Stickstoff-Analoga der Phosphin-, Arsin-, Stibin- und Sulfoxyde konnten entweder durch Einwirkung



von Natriumamid auf die entsprechenden Iminiumchloride (Gl. 1) oder durch Reaktion der Triaryldichlor-Verbindungen gemäß



gewonnen werden. Die Beständigkeit der stark basischen freien Imine nimmt bei den Verbindungen der 5. Hauptgruppe von oben nach unten ab. Beim Schwefel sind nur die aromatischen Sulfimine stabil, aliphatische Sulfimine zersetzen sich bereits bei 20 °C. Dabei wurden zahlreiche Zerfallsprodukte festgestellt, die vermutlich durch Reaktion des primär gebildeten Imin-Radikals entstanden sind.

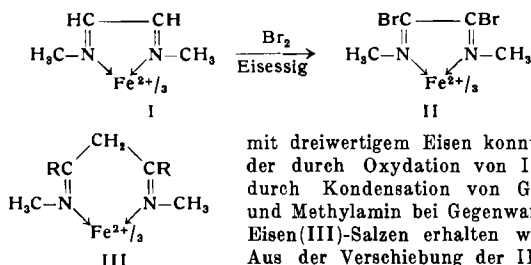
Das Reaktionsverhalten dieser neuartigen Stoffklasse wurde am präparativ leicht zugänglichen Triphenylphosphininim studiert; es ist durch folgende Eigenschaften bestimmt: 1. Triphenylphosphininim reagiert basisch; 2. mit verschiedenen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen erfolgt Reaktion unter Austausch des NH-Restes gegen O bzw. S; 3. der Iminwasserstoff kann durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt werden.

Bei der Reaktion mit Halogenen wurden Triphenylphosphin-N-halogenimine erhalten. Die Einwirkung des Bromimins auf Triphenylphosphin, Triphenylarsin und Thioäther führt zu den salzartigen Verbindungen $[(R_3P)_2N]Br$, $[(R_3P)(AsR_3)N]Br$ und $[(R_3P)(R_3S)N]Br$. Der Struktur nach handelt es sich bei diesen Stoffen um Bis-triphenylphosphin-, Triphenylphosphin-triphenylarsin- und Triphenylphosphin-dialkylsulfid-Nitridbromide.

Die Darstellung verschiedener Komplexsalze der Übergangselemente Cu, Co und Ni zeigt, daß Triphenylphosphin-imin – ähnlich wie Triphenylphosphinoxid – auch als Komplexbildner geeignet ist.

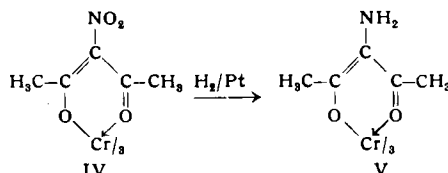
ERNST BAYER, Karlsruhe: Aromatenähnliche Eigenschaften bei Chelaten.

Stabilität und Eigenschaften vieler Chelate können auf die Ausbildung eines cyclisch-konjugierten Heteroringes zurückgeführt werden. Solche metallhaltige Heteroringe weisen aromatenähnliche Eigenschaften auf. So läßt sich der durch Kondensation von Glyoxal und Methylamin bei Gegenwart von Eisen(II)-salzen entstehende dunkelrote Eisenkomplex I elektrophilen Substitutionen, z. B. Halogenierungen, Acylierungen und Merkurierungen unterwerfen. Gegen verd. Mineralsäuren und Alkalien, Oxydationsmittel und Hydrierung ist I beständig. Bei der Bromierung mit Brom in Eisessig werden nur die Wasserstoff-Atome substituiert, während das zweiwertige Eisen nicht oxydiert wird. Ein Heteroring



sechs d-Elektronen Komplexe der Struktur I ausbilden. Da Fe^{3+} nur 5 d-Elektronen besitzt, kann die Oxydationsbeständigkeit von I zwanglos gedeutet werden.

Auch Komplexe des Acetylacetons können aromatenähnliche Eigenschaften aufweisen. So läßt sich die durch direkte Nitrierung von Triacetylacetonato-chrom(III) dargestellte Verbindung IV katalytisch zur Aminoverbindung V ohne Zerstörung des Chelatringes hydrieren. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Fünfring-Komplexen sind Substitutionsreaktionen in gewissem Ausmaß auch bei Acetylacetonaten mit Metallen ohne d-Elektronen und bei den Liganden selbst (H als Zentralatom) möglich.



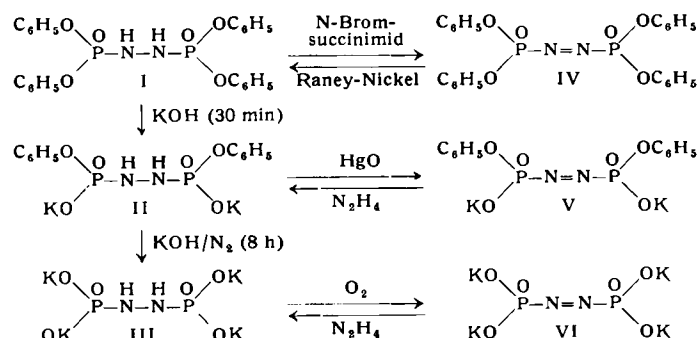
H. J. BESTMANN, München: Eine neue Methode zur Darstellung von α -Ketoaldehyden und β -Ketosäureestern.

Diazoketone setzen sich mit Triphenylphosphin zu α -Keto-triphenylphosphazinen um. Diese Verbindungen zerfallen bei der Einwirkung von salpetriger Säure in wäßrigem Aceton in α -Ketoaldehyde, Triphenylphosphinoxid und gasförmige Produkte. In Alkohol ergibt die gleiche Reaktion α -Keto- α -azidoäther. (Mit L. Goethlich und H. Buckschewski).

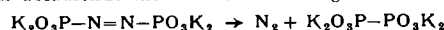
Die aus Säurechloriden und Diazoessigester erhältlichen α -Diazo- β -ketosäureester bilden mit Triphenylphosphin in sehr guten Ausbeuten Phosphazine, deren Hydrolyse zu den α -Hydrazonen der α,β -Diketosäureestern führt. Beim Erwärmen in Pyridin auf 100 °C oder beim Kochen einer alkoholischen Lösung in Gegenwart von Chinolin gehen diese Hydrazone unter Stickstoff-Abspaltung in β -Ketosäureester über. (Mit H. Kolm).

H. BOCK und G. RUDOLPH, München: Neue anorganische Azo-Verbindungen; Derivate der Azo-diphosphonsäure (vorgetragen von H. Bock).

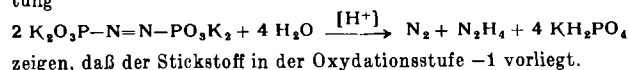
Die alkalische Verseifung von Hydrazin-1,2-diphosphonsäure-tetraphenylester (I) führt über das als Zwischenstufe isolierbare Dikaliumsalz des Hydrazin-diphosphonsäure-diphenylesters (II) zu Tetraalkaliumhydrazin-diphosphonat (III). Aus den Hydrazinen I, II und III lassen sich durch Oxydation die roten bis violetten, thermisch unerwartet stabilen Azo-diphosphonsäure-Derivate IV, V und VI gewinnen.



Die Struktur der Azo-Verbindungen IV, V und VI wird durch UV- und IR-Spektren sowie durch Reduktion zu den Hydrazin-diphosphonsäure-Derivaten I, II und III sichergestellt. Die intramolekular ablaufende thermische Zersetzung



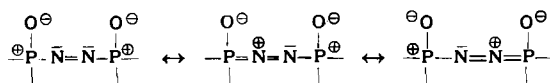
und die intermolekulare Redox-Reaktion bei hydrolytischer Spaltung



zeigen, daß der Stickstoff in der Oxydationsstufe –1 vorliegt.

Die unerwartete thermische Stabilität der Azo-diphosphonsäure-Derivate (Zersetzungspunkte: IV 97 °C; V 245 °C; VI > 300 °C) und die bemerkenswerte Rotverschiebung der Azo-Bande in den Bereich von 18000 cm^{-1} (Azomethan 29000 cm^{-1} ; Azodicarbon-

säure-Ion 25000 cm⁻¹; Azobenzol 22750 cm⁻¹) sprechen für die Beteiligung mesomerer Strukturen:



Die am Tetraphenyl-Derivat (C₆H₅O)₂P=N=N=P(OC₆H₅)₂ untersuchte Reaktivität der Azo-diphosphonsäure-Verbindungen ist der des Azo-dicarbonesters vergleichbar: Mit Cyclopentadien und Butadien entstehen in glatter Reaktion die Diels-Alder-Addukte.

H.-P. BOEHM, A. CLAUSS und G. O. FISCHER, Heidelberg: *Oberflächeneigenschaften extrem dünner Kohlenstoff-Folien* (vorgelegt von H.-P. Boehm).

Dünne Kohlenstoff-Folien wurden aus Graphitoxyd erhalten durch Verpuffung beim Erhitzen und durch Reduktion in alkalischer Suspension. Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen folgt, daß die Folien des Reduktionsproduktes nur aus wenigen, zum Teil vielleicht sogar nur aus einer einzigen Kohlenstoff-Sechseckschicht bestehen.

Die aus der Verbreiterung der Röntgeninterferenzen berechneten Abmessungen der Kristallite und die große spezifische Oberfläche bestätigen das Vorliegen extrem dünner Kohlenstoff-Folien. Es wurden die Adsorption von Stickstoff, Phenol und Methylblau sowie die katalytische Leistung bei der Bromwasserstoff-Synthese gemessen. Das durch Reduktion erhaltene Präparat besaß die größte spezifische Oberfläche, solange es sich noch in Suspension befand. Beim Trocknen, selbst unter schonenden Bedingungen, verklebten die Folien miteinander unter Abnahme der spezifischen Oberfläche. Mit den „nassen“ Methoden wurden stets größere Oberflächenwerte gemessen, als mit den „trockenen“ Methoden (z. B. der N₂-Adsorption), da die verklebten Folien zum Teil wieder dispergiert wurden. Dagegen gab das durch Verpuffung erhaltene Präparat bei allen Bestimmungsmethoden ungefähr gleiche Oberflächen-Werte. Nachträgliches Erhitzen hatte keinen Einfluß. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß bei der Verpuffung ein Teil des Kohlenstoffs in Form von Oxyden abgegeben wird und daher die Kohlenstoff-Folien sehr viele Löcher besitzen. Dadurch sind alle von den Folien eingeschlossenen Hohlräume zugänglich. Die Folien des Reduktionsproduktes hingegen sind nicht durchlöchert, da bei der Herstellung und bei der Reduktion von Graphitoxyd nur unbedeutende Kohlenstoff-Verluste auftreten.

G. BRAUNITZER (unter Mitarbeit von B. WITTMANN-LIEBOLD, K. HILSE, V. RUDLOFF, R. GEHRING-MÜLLER, N. HILSCHMANN und G. HOBOM), München: *Die Konstitution des Human-Hämoglobins*.

Die Hämoglobine bestehen aus vier Peptidketten, von denen je zwei identisch vorliegen (α- und β-Kette). Die α-Kette besteht aus 141 (Mol.-Gew. 15128), die β-Kette aus 146 Aminosäuren (Mol.-Gew. 15870). Die Konstitution des Proteins wurde nun vollständig ermittelt (Abb. 1).

Das wesentliche Kennzeichen der Struktur des Proteins: die Peptidketten sind homolog gebaut und verhalten sich wie Pro-

teine verschiedener Arten zueinander. Ein besonderes Kennzeichen der Struktur sind die sog. Sequenzlücken. Darunter ist die vorübergehende Unterbrechung des homologen Baues der beiden Peptidketten zu verstehen (z. B. die Sequenzen der α-Kette: ABCDEF, β-Kette: ABEF). Diese Lücken müssen als Deletion des genetischen Materials während seiner phylogenetischen Entwicklung gedeutet werden.

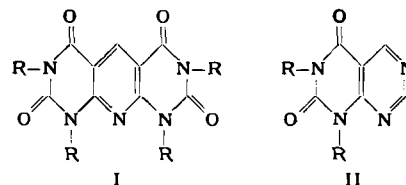
Die α- und β-Kette, wie das Myoglobin, besitzen nach Untersuchungen mit Röntgenstrahlen von M. Perutz und J. C. Kendrew und Mitarb. eine sehr ähnliche Sekundär- und Tertiärstruktur. Der Vergleich der chemischen Struktur dieser Proteine ergibt, daß an vielen helicalen wie nichthelicalen Bereichen identische Sequenzen in allen drei Peptidketten vorkommen. Die Ähnlichkeit der Struktur der α- und β-Kette ist jedoch größer. Einige wichtige Strukturelemente: Die Prolin-Reste sind an fast identischen Anteilen der nichthelicalen Bereiche fixiert. Die Histidyl-Verknüpfungen zum Häm sind in allen drei Peptidketten in identischer Position angeordnet (Reste in Position 65 und 94). Ein sehr wichtiges strukturelles Element sind die Phenylalanin-Reste in Position 44 und 47. Sie liegen parallel zum Häm und dürften im Sinne eines π-Komplexes für die Stabilisierung desselben dienen. Bemerkenswert ist z. B. auch die identische Lage des Tyrosin-Restes in allen drei Peptidketten (Position 147). Dieser Rest bildet im Myoglobin eine Tyrosyl-carbonyl-Wasserstoffbrücke und ist für die Stabilisierung des H-helicalen Bereiches aller dieser Peptidketten verantwortlich.

H. BREDERECK und F. EFFENBERGER, Stuttgart: *Reaktionen von Trisformaminomethan oder Formamid mit 4-Amino-uracilen bzw. 3-Aminopyrazolonen-(5)* (vorgelegt von F. Effenberger).

Die Formylierung von 4-Amino-uracilen gibt nicht, wie zu erwarten, 4-Formylamino-uracile, sondern das Formylierungsmittel greift in 5-Stellung des Uracils an. Die stark herabgesetzte Basizität der Aminogruppe in diesem System sowie das hohe elektrophile Potential am C-5 der 4-Amino-uracile sind die Ursache für dieses Verhalten.

Erhitzt man 4-Amino-uracile mit Tris-formaminomethan auf 150 °C, so erhält man fast quantitativ Pyrimido-[4.5]-pyrimidine (II). Das Tris-formaminomethan zerfällt bei dieser Temperatur in N-Formyl-formamidin und dieses reagiert weiter über eine Formylierung der 5-Stellung des Uracils zu II. Mit Formamid entstehen je nach den Reaktionsbedingungen zwei verschiedene Produkte:

- bei Temperaturen um 140 °C oder beim Zugeben von 4-Amino-uracilen zu siedendem Formamid entsteht II,
- erhitzt man die Komponenten auf 180–190 °C, so erhält man fast ausschließlich die Verbindung I,
- bei 160 °C entsteht ein Gemisch von I und II.



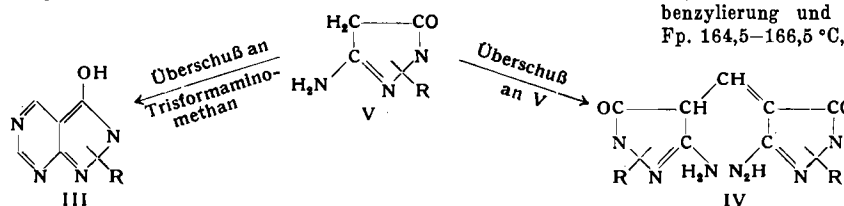
α	Val	Leu	Ser	Pro	Ala	Asp	Lys	Thr	Asp	Val	Lys	Ala	Ala	Try	Gly	Lys	Val	Gly	Ala	His	Ala	Gly	Glu	Tyr	Gly	Ala		
β	Val	His	Leu	Thr	Pro	Glu	Glu	Lys	Ser	Ala	Val	Thr	Ala	Leu	Try	Gly	Lys	Val	Asp		Val	Asp	Glu	Val	Gly	Gly		
	10										20																	
α	Glu	Ala	Leu	Glu	Arg	Met	Phe	Leu	Ser	Phe	Pro	Thr	Thr	Lys	Thr	Tyr	Phe	Pro	His	Phe		Asp	Leu	Ser	His	Gly	Ser	
β	Glu	Ala	Leu	Gly	Arg	Leu	Leu	Val	Val	Tyr	Pro	Try	Thr	Glu	Arg	Phe	Phe	Glu	Ser	Phe	Gly	Asp	Leu	Ser	Thr	Pro	Asp	
	30					40										50												
α	Ala						Glu	Val	Lys	Gly	His	Gly	Lys	Lys	Val	Ala	Asp	Ala	Leu	Thr	Asp	Ala	Val	Ala	His	Val	Asp	
β	Ala	Val	Met	Gly	Asp	Pro	Lys	Val	Lys	Ala	His	Gly	Lys	Lys	Val	Leu	Gly	Ala	Phe	Ser	Asp	Gly	Leu	Ala	His	Leu	Asp	
	60						70														80							
α	Asp	Met	Pro	Asp	Ala	Leu	Ser	Ala	Leu	Ser	Asp	Leu	His	Ala	His	Lys	Leu	Arg	Val	Asp	Pro	Val	Asp	Phe	Lys	Leu	Leu	
β	Asp	Leu	Lys	Gly	Thr	Phe	Ala	Thr	Leu	Ser	Glu	Leu	His	Cys	Asp	Lys	Leu	His	Val	Asp	Pro	Glu	Asp	Phe	Arg	Leu	Leu	
	90										100																	
α	Ser	His	Cys	Leu	Leu	Val	Thr	Leu	Ala	Ala	His	Leu	Pro	Ala	Glu	Phe	Thr	Pro	Ala	Val	His	Ala	Ser	Leu	Asp	Lys	Phe	
β	Gly	Asp	Val	Leu	Val	Cys	Val	Leu	Ala	His	His	Phe	Gly	Lys	Glu	Phe	Thr	Pro	Pro	Val	Glu	Ala	Ala	Tyr	Glu	Lys	Val	
	110					120										130												
α	Leu	Ala	Ser	Val	Ser	Thr	Val	Leu	Thr	Ser	Lys	Tyr	Arg															
β	Val	Ala	Gly	Val	Ala	Asp	Ala	Leu	Ala	His	Lys	Tyr	His															
	140																											

Abb. 1. Konstitution des Humanhämoglobins. Der Vergleich der chemischen Strukturen von 2 Peptidketten mit identischer oder sehr ähnlicher Sekundär- und Tertiärstruktur. α=α-Kette des Humanhämoglobins; β=β-Kette des Humanhämoglobins

Abb. 1. Konstitution des Humanhämoglobins. Der Vergleich der chemischen Strukturen von 2 Peptidketten mit identischer oder sehr ähnlicher Sekundär- und Tertiärstruktur. α=α-Kette des Humanhämoglobins; β=β-Kette des Humanhämoglobins

In den 3-Aminopyrazolonen-(5) (V) liegt ebenfalls ein System mit schwach basischer Aminogruppe und hohem elektrophilen Potential am C-4 vor.

Bei der Umsetzung von 3-Aminopyrazolonen-(5) (V) mit Trisformaminomethan bei 150 °C entstehen je nach Reaktionsbedingungen zwei Produkte III und IV:



Auf diese Weise sind Pyrazolo-[3.4-d]-pyrimidine (III) leicht zugänglich.

K. BRODERSEN, Tübingen: *Neuere Untersuchungen an Quecksilber-Stickstoff- und -Kohlenstoff-Verbindungen.*

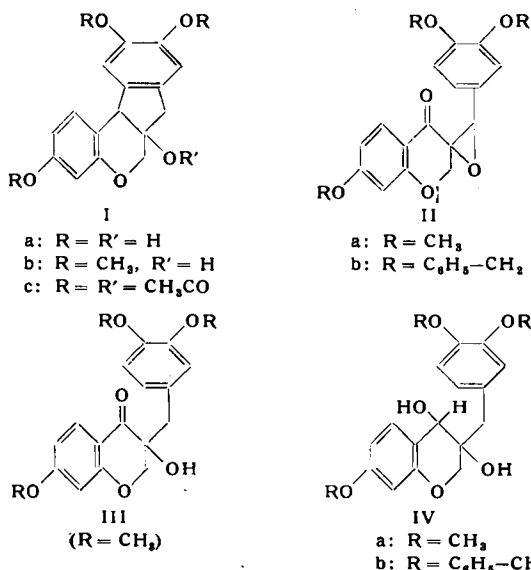
Bei Reaktionen zwischen Enaminen und Quecksilber(II)-Salzen ist die Bildung von Verbindungen denkbar, die entweder Hg-N- oder Hg-C-Bindungen enthalten. Die in ätherischen Lösungen ausgeführten Reaktionen zeigen die bevorzugte Bildung von Hg-N-Bindungen.

Um Aussagen über die relativen Stabilitäten von Hg-C-Bindungen in verschiedenen Verbindungen machen zu können, wurden unsymmetrische quecksilberorganische Verbindungen des Typs R-Hg-R' mit $^{203}\text{HgBr}_2$ in ätherischen Lösungen bei -20 °C umgesetzt. Untersuchungen über die Verteilung der Aktivität auf die Reaktionsprodukte R-Hg-Br und R'-Hg-Br haben gezeigt, daß die Haftfestigkeit des organischen Restes am Hg-Atom bei aliphatischen Verbindungen mit wachsender Kettenlänge zunimmt. Bei aromatischen Hg-C-Verbindungen ist die Spaltung derjenigen Hg-C-Bindung erschwert, die durch Doppelbindungen stabilisiert werden kann.

Untersuchungen an goldorganischen Verbindungen des Typs Li[AuR₂] ergaben, daß nur die Verbindung mit R = p-CH₃OC₆H₄ auch bei Zimmertemperatur noch stabil ist. Aus konduktometrischen Titrations bei 0 °C in ätherischen Lösungen ließ sich die Bildung der Verbindungen Li₃[AuR₄], Li[AuR₂] und AuR nachweisen.

O. DANN und HANS HOFMANN, Erlangen: *Eine Synthese des Brasilins* (vorgetr. von H. Hofmann).

Im Gegensatz zur Robinsonschen Synthese des Brasilins (Ia)¹⁾ wurden zur Darstellung von Brasilin-Derivaten Vorstufen benutzt, welche die besonders schwierig einzuführende, tertiäre Hydroxylgruppe bereits enthalten²⁾. So wurde das α-Oxidoketon IIa katalytisch hydriert zum α-Hydroxyketon III²⁾ und dieses mit Pt in Eisessig + Perchlorsäure in einer Stufe hydriert und cyclisiert zum rac. Brasilin-trimethyläther (Ib), Fp. 133–134 °C, Acetat: Fp. 185–186 °C. Dessen Analyse, IR- und Kernresonanzspektrum sowie Abbau zum Brasilin-trimethyläther unterschieden sich nicht



¹⁾ R. Robinson u. F. Morsingh, XIV. IUPAC-Kongreß, Zürich, 1955; vgl. *Angew. Chem.* 67, 761 [1955]. R. Robinson, *Bull. Soc. chim. France* [5] 1958, 125.

²⁾ O. Dann u. H. Hofmann, *Naturwissenschaften* 44, 559 [1957]; H. Hofmann, *Dissert.*, Erlangen 1959.

von natürlichem Brasilin-trimethyläther Mit NaBH₄ wurden die α-Oxidoketone IIa und b zu leicht trennbaren Gemischen der entsprechenden cis-trans-isomeren α-Oxidoalkohole reduziert, welche weiter zu den α-Dihydroxychromanen IVa und b hydriert werden konnten. Die Cyclisierung von IVa führte wieder zum rac. Ib, während der Ringschluß von IVb mit nachfolgender Entbenzylierung und Acetylierung rac. Brasilin-tetraacetat (Ic), Fp. 164,5–166,5 °C, ergab.

K. DECKER, Freiburg: *Wege des biologischen Nicotin-Abbaus.*

Zellfreie Extrakte des Bodenbakteriums *Arthrobacter oxydans* katalysieren in Gegenwart von Elektronenacceptoren einen partiellen oxydativen Abbau von L-Nicotin. Als erstes Zwischenprodukt wird durch Wasser-Addition und Dehydrierung L-6-Hydroxynicotin gebildet, das isoliert werden kann (Fp 123 °C, $[\alpha]_D^{25} = -63^\circ$). Durch das angereicherte Enzym des ersten Schrittes werden auch Normnicotin, Methylmyosmin, Myosmin und Anabasin hydroxyliert, aus DL-Nicotin entsteht DL-6-Hydroxynicotin (Fp 105 °C). Im Gegensatz zu dieser Reaktion zeigt die weitere Umwandlung des 6-Hydroxynicotins eine absolute Stereospezifität; aus DL-6-Hydroxynicotin läßt sich der rechtsdrehende Antipode rein darstellen (Fp 121 °C, $[\alpha]_D^{25} = +67^\circ$). Aus L-6-Hydroxynicotin entsteht in einer O₂-abhängigen Reaktion unter Öffnung des Pyrrolidin-Ringes [6-Hydroxypyridyl-(3)]-(γ-methylamino-propyl)-keton, das sich als Dihydrochlorid (Fp 157 °C) isolieren läßt; charakteristisch ist sein stark pH-abhängiges UV-Spektrum. In Gegenwart überschüssiger Elektronenacceptoren wird dieses Keton durch die Bakterienenzyme über eine labile Zwischenstufe in eine Verbindung C₁₀H₁₂N₂O₂, Fp 257 °C übergeführt, die bei Umsetzung mit künstlichen Farbstoffen als Endprodukt des Nicotinabbaus durch zellfreie Extrakte auftritt, in intakten Zellen jedoch nicht entsteht und auch nicht weiter verändert wird. In Abwesenheit der Elektronenacceptoren bilden sich an ihrer Stelle sowohl aus L-6-Hydroxynicotin und Keton III als auch aus der labilen Zwischenstufe ([6-Hydroxypyridyl-(3)]-(γ-methylamino-propenyl)-keton) unter weiterer Sauerstoff-Aufnahme jene blauen Pigmente, die bei der Nicotin-Oxydation durch Ganzzellen in reichlicher Menge gebildet werden.

Der Nicotinabbau in der Rattenleber verläuft nach einem anderen Mechanismus; ¹⁴C-L-6-Hydroxynicotin wird hier nicht abgebaut; ¹⁴C-Nicotin führt nicht zu bekannten Produkten des bakteriellen Abbaus, vielmehr entsteht das von Hucker et al. beschriebene Cotinin.

K. DEHNICKE, Stuttgart: *Neue Oxydchloride von Vanadin(V), Tantal(V) und Blei(IV).*

Bei der Reaktion von VOCl₃ mit Cl₂O entsteht bei Raumtemperatur in guter Ausbeute kristallines, orangerotes VO₂Cl (d = 2,29 g/cm³). Die Verbindung ist sehr hygroskopisch; sie zersetzt sich bei 150 °C unter Dismutierung in V₂O₅ und VOCl₃. Mit wasserfreiem Pyridin entsteht eine dunkelbraune Additionsverbindung VO₂Cl·1,5 Pyridin.

Tantalpentachlorid reagiert in reinstem CCl₄ mit einer Lösung von Cl₂O in CCl₄ je nach der angewandten Menge an Cl₂O unter Bildung von TaOCl₃ (d = 3,65) bzw. Ta₂O₃Cl₄ (d = 3,22). Beide sind hygroskopisch; TaOCl₃ dismutiert bei 239 °C, Ta₂O₃Cl₄ bei 267 °C in Ta₂O₅ und TaCl₅. Mit Diäthyläther dismutiert TaOCl₃ in TaCl₅·O(C₂H₅)₂ und Ta₂O₃Cl₄·O(C₂H₅)₂; das letztere kann man auch direkt aus Ta₂O₃Cl₄ erhalten. Das Debyeogramm des TaOCl₃ ist dem des TaCl₅ sehr ähnlich, so daß sich wahrscheinlich das Gitter des TaOCl₃ von dem des TaCl₅ herleiten läßt. Dies steht auch mit der gegenüber TaCl₅ kaum veränderten Dichte (3,68) in Übereinstimmung.

Aus PbCl₄ erhält man bei 0 bis -10 °C mit gasförmigem Cl₂O amorphes, violettes PbOCl₂, d = 5,04 g/cm³. PbOCl₂ ist hygroskopisch und nicht zur Ausbildung von Additionsverbindungen mit Pyridin oder POCl₃ befähigt. Die Hydrolyse liefert PbO₂ und HCl, während bei der thermischen Zersetzung ab 100 °C O₂ abgespalten wird und PbCl₂ zurückbleibt.

F. DÖRR, München: *Modellbetrachtungen zum Mechanismus der spektralen Sensibilisierung photographischer Schichten.*

Eine von Scheide und Mitarbeitern gefundene Regel über den Abstand des niedersten angeregten Elektronenniveaus organischer Verbindungen zu ihrer Ionisierungsgrenze wurde auf Farbstoffe übertragen. Damit kann dieses Niveau mit dem Leitfähigkeitsband von AgBr in Verbindung gebracht werden. Es wird ein Potentialwall zwischen dem AgBr-Kristall und einer adsorbierten Farbstoffmolekel angenommen und die Wahrscheinlichkeit eines Elektronendurchgangs abgeschätzt. Sie reicht aus, um während der Lebensdauer des Anregungszustandes ein Elektron ins Leitfähigkeitsband gelangen zu lassen und so die Keimbildung einzuleiten.

leiten. Die Desensibilisierung durch einige Farbstoffe kann als Elektronenabgabe von AgBr an den Farbstoff erklärt werden. Neben Argumenten zugunsten dieses Modells gibt es einige Beobachtungen, die sich nicht in dieses Bild fügen. Eine Entscheidung zwischen der sog. Resonanztheorie (Farbstoff gibt Energie ab) und der Redoxtheorie (Farbstoff gibt ein Elektron ab) kann noch nicht getroffen werden.

W. DRABER, Bonn: *Synthese und Umsetzungen von Tetraamino-benzochinon*.

Tetraamino-benzochinon gewinnt man durch Hydrazinolyse des aus Chloranil oder Bromanil und Phthalimid-kalium darstellbaren Tetra-(phthalimido-)benzochinons. Reduktion mit SnCl_2/HCl liefert das bereits von Nietski 1887 auf anderem Wege erhaltene Tetraamino-hydrochinon (als Tetrahydrochlorid I). Dieses gibt mit aliphatischen Carbonsäuren $\text{R}-\text{COOH}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CF}_3$) die entsprechenden Di-(imidazo)-hydrochinone, die zu Chinonen oxydiert werden können. Diese sind schwache Säuren mit sehr hohen Schmelzpunkten und geringer Löslichkeit. Im IR-Spektrum des Di-(imidazo)-chinons fallen zwei Banden bei 1900 und 2500 cm^{-1} (KBr, Nujol) auf, die sonst nur bei Verbindungen mit $\equiv\text{NH}^+$ -Struktur anzutreffen sind; Substitution der Imidazol-Ringe in 2-Stellung bringt sie zum Verschwinden. Mit Phosgen bildet I Di-(imidazolono)-chinon. Ein Di-(imidazo)-chinon mit $\text{R} = \text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$ entsteht unerwarteterweise auch durch Ammonolyse von Tetraphthalimido-chinon. Diese Verbindung läßt sich mit Soda zu einer Dicarbonsäure hydrolysieren und gibt mit Hydrazin Tetraaminochinon. Kondensation von I mit Glyoxaldioxim und anschließende Oxydation liefert 1.4.5.8-Tetraaza-anthrachinon. Das Tetramethylderivat gewinnt man analog aus I und Diacetylmonoxim, das Tetraphenylderivat aus I und Benzil.

H. DREESKAMP, Stuttgart: *Indirekte Spin-Spin-Kopplung zwischen Protonen und Kohlenstoff-13*.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen Protonen und Kohlenstoff-13 wurde in einer Anzahl organischer Verbindungen mit natürlicher Isotopenhäufigkeit mit Hilfe der Kernresonanz-Methode gemessen. Für direkt aneinander gebundene Atome ergibt die Ramsaysche Theorie diese Energie als Summe mehrerer Terme. Wie das Experiment und eine rechnerische Abschätzung zeigen, ist allein ein Term von überwiegender Bedeutung, der vom s-Charakter des hybridisierten Kohlenstoffs abhängt. Der Einfluß des Bindungswinkels und der Polarität der Bindung auf die Spin-Spin-Kopplung werden diskutiert und damit die Möglichkeit zur Bestimmung der Hybridisierung des Kohlenstoffs. Bei einer Gruppe der untersuchten Verbindungen – vornehmlich den 3-substituierten Propinen – wurde weiterhin die Kopplung des Protons mit einem Kohlenstoff über zwei oder drei Bindungen hinweg gefunden. Diese Kopplung beträgt 49,6 bis 50,8 Hz zwischen dem Acetylenproton und dem Kohlenstoff über zwei Bindungen und 3,6 bis 4,8 Hz zwischen dem Acetylenproton und dem über drei Bindungen entfernten Kohlenstoff.

L. DULOG, K. BURG und G. SELZ, Mainz: *Reaktionen mit Linolsäuremethylester-hydroperoxyd*.

Aus autoxydiertem Linolsäuremethylester wurde mit Hilfe der O'Keeffe-Verteilung das Linolsäuremethylester-hydroperoxyd (I) isoliert. Die Autoxydation dieses Peroxydes führt zu oligomeren, peroxydischen Produkten. Diese Reaktion verläuft rascher als die des reinen Linolsäureesters; es ist keine Autokatalyse festzustellen. Nach Aufnahme von 1 Mol Sauerstoff pro Mol Peroxyd ist die Reaktion praktisch beendet. Die Hydroperoxyd-Gruppen bleiben zum größten Teil erhalten, die konjugierte Doppelbindung verschwindet. Die Aktivierungsenergie ist um etwa 3 kcal/Mol kleiner als bei der Autoxydation von Linolsäureester. Auf Grund von Messungen zur Kinetik wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem I seine eigene Autoxydation initiiert.

I läßt sich mit Na_2SO_3 , NaBH_4 und Triphenylphosphin zu Hydroxylinsäureestern reduzieren. Die Autoxydation dieser Hydroxyverbindung ist der des Hydroperoxydes sehr ähnlich.

Linolsäuremethylester wurde mit N-Bromsuccinimid umgesetzt; die Reaktion läßt sich so führen, daß während der Reaktion nur zwei konjugierte Doppelbindungen auftreten. Ein großer Teil des Linolsäureesters wird nicht umgesetzt. Vorsichtige Verseifung des Bromlinolsäureesters ergab nur zu etwa 12 % den konjugiert ungesättigten Hydroxylinsäureester. Daneben konnte ein Epoxyd nachgewiesen werden, das die Epoxyd-Gruppe benachbart zu den konjugierten Doppelbindungen trägt.

M. EIGEN, Göttingen: *Das Proton und seine reaktiven Eigenschaften in wäßriger Lösung*.

Der Zustand und die reaktiven Eigenschaften des Protons in wäßriger Lösung sind durch folgende Molekül- bzw. Komplexstrukturen gekennzeichnet:

1. H_3O^+ : Die Lebensdauer eines individuellen Moleküls ist nur von der Größenordnung einer Valenzschwingungsperiode.

2. H_5O_2^+ : Das oben genannte Molekül bildet den Kern dieses relativ stabilen und massenspektrometrisch nachweisbaren Komplexes. Die Überschußladung bewirkt eine Stabilisierung der H-Brückenstruktur; ihre sehr hohe Fluktuationgeschwindigkeit (vgl. 1.) kann in Einkristallen direkt gemessen werden.

3. Sekundäre Hydratation: Für die Protonenbeweglichkeit in der Lösung ist die Wanderung des unter 2. genannten Strukturbezirks (Strukturdifusion) maßgebend. Hierfür ist die Ausbildung sekundärer H-Brücken an der Peripherie von H_5O_2^+ geschwindigkeitsbestimmend.

Normale Rekombinationsvorgänge von Überschuß und Defektp protonen in wäßriger Lösung (H_3O^+ und OH^-) sind durch die Strukturwanderung in ihrer Geschwindigkeit begrenzt. Die Geschwindigkeitskonstanten solcher Rekombinationsvorgänge erreichen die Größenordnung von 10^{10} – 10^{11} $\text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$. Elektrostatistische Wechselwirkungen der Reaktionspartner und sterische Einflüsse sind mitbestimmend. Für den eigentlichen Protonenübergang ist die Ausbildung von H-Brücken entscheidend. Eine Störung der H-Brückenstruktur oder eine Blockierung durch Ausbildung innerer H-Brücken-Chelate wirkt sich empfindlich auf die Geschwindigkeitskonstanten aus.

Die Kinetik von Elementarreaktionen (wie Dissoziation, Rekombination, Hydrolyse, Protonenübertragung) anorganischer und organischer Säuren und Basen wurde untersucht. Die Messungen wurden mit Hilfe der Relaxationspektrometrie im Zeitbereich zwischen 1 und 10^{-9} sec ausgeführt. Sie ermöglichen die Analyse auch komplizierterer Reaktionsmechanismen, wie Säure-Base- und Enzym-Katalyse.

H. ENDRES, München: *Synthese des Piceatannols (2.5.6.3'.4'-Pentahydroxy-3.4-tetrametylsenstilen) und des Dihydro-piceatannols*.

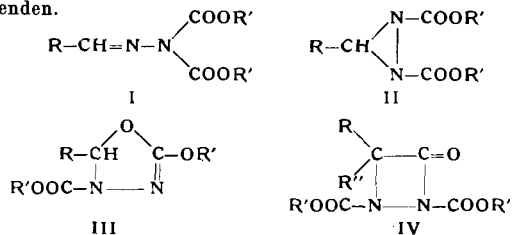
Piceatannol und Dihydropiceatannol sind, glucosidisch gebunden, die phenolischen Hauptkomponenten des Fichtenbastes. Die Konstitution des Piceatannols wurde durch oxydative Spaltung an der Stilben-Doppelbindung und Isolierung der Spaltstücke Protocatechusäure und 1.3.4-Trihydroxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthalin-carbonsäure(2) ermittelt. Dihydropiceatannol erwies sich als das an der Stilben-Doppelbindung hydrierte Produkt.

Wegen der großen Instabilität des Piceatannols gegenüber Säuren und Alkalien konnten die meisten der bekannten Stilbensynthesen nicht angewendet werden. Als gut geeignete und in ausgezeichneter Ausbeute verlaufende Reaktion erwies sich die Kondensation des 3-Hydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthochinons-(1.4) mit 3.4-Dihydroxy-phenylacetaldehyd. Das entstandene tiefrot kristallisierende Piceatannol-chinon wurde reduziert und war UV- und IR-spektroskopisch sowie papierchromatographisch mit dem Naturprodukt identisch. Zur weiteren Charakterisierung wurde die Pentaacetoxy-Verbindung hergestellt, deren Misch-Fp mit dem entsprechenden Derivat des natürlichen Piceatannols keine Depression ergab.

Für die Synthese des Dihydro-piceatannols wurde der durch Darzens-Kondensation aus 3.4-Dibenzyl-oxo-protocatechualdehyd erhaltene Aldehyd mit dem Hydroxy-tetralin-chinon umgesetzt. Es wurde das ebenfalls tiefrot gefärbte 3'.4'-Dibenzyl-oxo-piceatannol-chinon erhalten, das unter Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff zum Dihydro-piceatannol hydriert werden konnte. Das synthetische Produkt wurde wie oben mit dem natürlichen Dihydropiceatannol verglichen.

E. FAHR, Würzburg: *Beiträge zur Umsetzung von Diazoverbindungen mit Azoverbindungen*.

Im Gegensatz zu Diazofluoren und den Diazoessigestern, die mit Azodicarbonsäureestern oberhalb 80 bis 100 °C Hydrazondicarbonsäureester (I) und unterhalb 80 bis 100 °C zu I isomere, früher als Diaziridine (II) angesehene Verbindungen liefern, geben die Diazoketone $\text{R}-\text{CO}-\text{CHN}_2$ ausschließlich die Hydrazondicarbonsäureester (I, $\text{R} = \text{R}-\text{CO}-$, Ausb. 70–90 %), deren Struktur IR-spektroskopisch bewiesen werden konnte. Die Verbindungen I ($\text{R} = \text{R}-\text{CO}-$) werden leicht zu α -Keto-aldehyden hydrolysiert (als Osazon isoliert, Ausb. 80–93 %). Die einfache auszuführende Reaktion läßt sich auch in der Zuckerreihe zum Zucker-Aufbau verwenden.



Auf Grund ihrer IR-Spektren kommt den zu I isomeren, als Diaziridine angesehenen Verbindungen sicher nicht die Diaziridin-Struktur II, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit die Oxdiazolin-Struktur III zu.

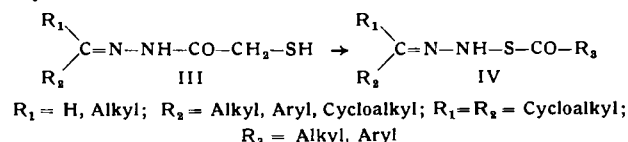
α -Carbonyl-diazo-Verbindungen (Benzoyl-diazoessigester, Diazodimedon, Azibenzil, Benzoyldiazoacetone u.ä.), mit Azodicarbonsäureestern erwärmt, bilden primär durch Wolffsche Umlagerung die entsprechenden Ketene, die z.T. den Azodicarbonsäureester zum Diazetidin-System IV addieren, z.T. mit diesem nicht reagieren.

Die Reaktionsmechanismen der obigen Reaktionen konnten mittels einer einfachen kinetischen Methode geklärt werden, die in vielen Fällen eine Voraussage erlaubt, ob die Umsetzung einer α -Carbonyl-diazo-Verbindung mit einer Azoverbindung unter Erhaltung des C-Gerüsts oder unter Wolffscher Umlagerung abläuft.

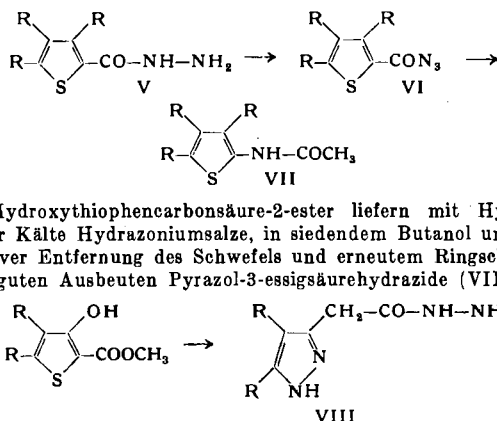
H. FIESELMANN, Erlangen: Über die Umsetzung von Hydrazin mit Thioglykolsäureester, Thiophencarbonsäure-2-ester und 3-Hydroxythiophencarbonsäure-2-ester.

Bei der Umsetzung von Thiglykolsäureestern mit Hydrazin bildet sich nahezu quantitativ das wasserlösliche Thiglykolsäurehydrazid (I) An der Luft tritt leicht Oxydation zum Disulfid ein, in saurer Lösung bildet sich das Di-(thioglycoloyl)-hydrazin II.

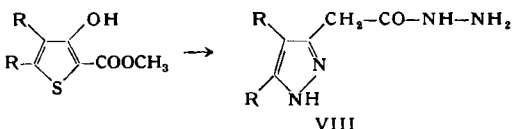
I setzt sich mit Aldehyden und Ketonen zu beständigen, gut kristallisierten Hydrazonen (III) um, die in saurer Lösung jodometrisch titriert werden können und sich an der SH-Gruppe zu IV acylieren lassen.



Thiophencarbonsäure-2-ester geben mit Hydrazin die entsprechenden Hydrazide (V), die über die Azide (VI) die beständigen 2-Acetylthiophene (VII) liefern. Die hieraus gewonnenen 2-Amino-thiophen-hydrochloride lassen sich diazotieren und kuppeln. Die freien Amine sind unbeständig und verharzen nach kurzer Zeit.



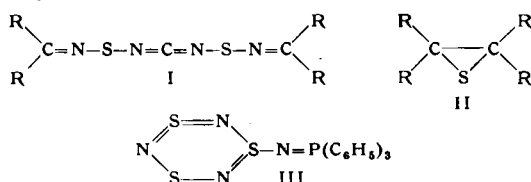
3-Hydroxythiophencarbonsäure-2-ester liefern mit Hydrazin in der Kälte Hydrazoniumsalze, in siedendem Butanol unter reduktiver Entfernung des Schwefels und erneutem Ringschluß in sehr guten Ausbeuten Pyrazol-3-essigsäurehydrazide (VIII).



E. FLUCK, Heidelberg: Über neue Schwefel-Stickstoff-Verbindungen.

Die Einwirkung von nucleophilen Reagentien auf den Käfig des S_4N_4 -Moleküls wurde untersucht. Dabei wurden zwei neue Verbindungsklassen aufgefunden.

Die Umsetzung von S_4N_4 mit substituierten Diazomethan-Verbindungen führt unter Öffnung des S_4N_4 -Käfigs und Bindung von zwei Alkyliden-Resten an Stickstoff-Atome der S-N-Verbindung zu Dialkyliden-trischwefel-tetranitriden (I) und substituierten Äthylensulfiden (II).



Die Umsetzung von S_4N_4 mit der thiophilen Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ führt neben $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$ zu einer roten Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}_2\text{N}_4$ (III). III entsteht auch aus Triphenylphosphin-

methylen und S_4N_4 . Analog reagiert KCN mit S_4N_4 unter Bildung einer Verbindung, bei der sich der Rest S_3N_4 mit nur einem Molekül des Reagens stabilisiert. Das primäre Reaktionsprodukt dimerisiert sich hier als Derivat des Cyanamids ähnlich wie dieses selbst unter Bildung von $\text{K}_2(\text{CN}_2\text{S}_3)$. Für die Verbindungen dieser Klasse legen chemische und physikalische Untersuchungen eine Ringstruktur nahe.

H. P. FRITZ und H. KELLER, München: Untersuchungen über Achtring-Verbindungen.

Auf der Suche nach einem eben gebauten Ringsystem achtzähliger Symmetrie erhielten wir bei der Einwirkung äquivalenter Mengen von Cyclooctatetraen auf Lösungen von Kalium in flüss. Ammoniak quantitativ ein farbloses Dikalium-Salz des Cyclooctatetraenyl-Dianions, $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$. Die höchstens schwach gelbe Substanz ist in Tetrahydrofuran, Äther oder flüss. NH_3 gut löslich, nicht dagegen in unpolaren Solventen. Mit Wasser tritt ebenso wie bei Zutritt geringster Spuren von Sauerstoff heftige Explosion ein.

Im IR-Spektrum finden sich nur drei intensive Banden, so daß die Zuordnung des Ions zu Symmetrieklasse D_{8h} gesichert erfolgen kann. Das NMR-Spektrum zeigt in Übereinstimmung damit nur ein Protonensignal. Im UV-Bereich finden sich zwei Absorptionen bei 236 und 263 m μ ($\log \epsilon = 2,87$ bzw. 3,23), entsprechend den ähnlich erscheinenden Maxima von KC_8H_8 , C_8H_8 und $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$. Somit darf die Struktur eines ebenen, regelmäßigen Achtecks für dieses nach der Hückelschen $(4n+2)$ -Regel aromatische System als gesichert angesehen werden.

Für eine durch Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ mit C_8H_8 unter Verwendung von UV-Strahlung erhältliche, rotbraune, diamagnetische und in organischen Medien gut lösliche Verbindung $\text{C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$ ließ sich aus dem bandenarmen IR-, dem MNR- und dem UV-Spektrum die hochsymmetrische Struktur eines Vierfach-kegel-Komplexes bestätigen. Der mittelständige Achtring hat wahrscheinlich eine praktische ebene Struktur.

ERNST FUNCK, Freiburg i. Br.: IR-Absorption der Metall-Ligand-Schwingungen in Chelat-Komplexen mit leichtem Zentralatom.

Wegen der geringen Masse des Zentralatoms und der Festigkeit der Bindungen finden sich bei derartigen Komplexen oftmals noch im NaCl-Bereich gelegene, ausgeprägte IR-Banden, die den asymmetrischen Valenzschwingungen des inneren Koordinationsbereichs zuzuordnen sind. Bei den untersuchten Beryllium-Verbindungen Bis-(acetylacetonato)-beryllium, basisches und neutrales Berylliumacetat und -formiat, Tetraquo- und d_3 -Tetraquoberylliumsulfat, die alle BeO_4 -Tetraeder enthalten, liegen diese Banden bei 800 cm^{-1} , bei entsprechend gebauten Bor-Verbindungen Bis-(acetylacetonato)-bor-Kation, Dibenzkatechinborat- und Tetramethoxoborat-Anion bei 950–1100 cm^{-1} . Diese Zuordnung wird unterstützt durch weitgehende Analogie zu den Spektren des BeF_4^- - und des BF_4^- -Ions; die bereits bekannte Verschiebung der IR-Banden nach höheren Frequenzen beim Übergang $\text{BF}_4^- \rightarrow \text{BF}_3$, Zeichen einer Bindungsverfestigung, findet sich in analoger Weise, wenn auch schwächer, beim Übergang $\text{BO}_4^- \rightarrow \text{BO}_3$ (Borsäure und ihr Methylester). – Im Vergleich mit diesen Ergebnissen scheint es gerechtfertigt, je eine intensive, zum Ligandenspektrum zusätzliche IR-Bande des Tris(acetylacetonato)-aluminiums bei 490 cm^{-1} und des gleich gebauten Tris(acetylacetonato)-silicium-Kations bei 720 cm^{-1} der antisymmetrischen Valenzschwingung des AlO_6^- bzw. SiO_6^- -Oktaeders zuzuordnen.

R. GOMPPER, Stuttgart: Über substituierte Keten-mercaptale und -aminale.

Na-Salze CH-acider Verbindungen liefern mit CS_2 in guten Ausbeuten Salze von Dithiocarbonsäuren, die sich mit Alkylierungs- und Acylierungsmitteln zu substituierten Keten-mercaptalen (I) umsetzen. Verwendet man zur Alkylierung Chloressigsäure-Derivate, so gelangt man über I zu 2,3,5-trisubstituierten 4-Amino-thiophen (II).

Substanzen vom Typ I tauschen mit Aminen und CH-aciden Verbindungen glatt eine der beiden Alkylmercapto-Gruppen aus, unter verschärften Bedingungen z.T. auch beide. Mit Hydrazin oder Phenylhydrazin bilden sich 3-Amino-(oder 3-Hydroxy)-5-alkylmercaptopyrazole (mit Hydroxylamin sind auch Isoxazole zugänglich), die mit β -Dicarbonylverbindungen zu Pyrazolo[2,3-a]-pyrimidinen, mit Orthoameisenester/Ammoniak zu Pyrazolo[3,4-d]pyrimidinen reagieren. Aus II entstehen auf diese Weise Thieno[3,2-d]- und -[3,4-d]pyrimidine.

Als Derivate (Tautomere) von Keten-halbacetalen können die Umsetzungsprodukte von β -Dicarbonyl-Verbindungen mit Carbodiimiden, Isocyanaten und Seifölen aufgefaßt werden; sie lassen sich zu substituierten Chinolinen cyclisieren. Bei dem Produkt aus Malonester und Diphenylcarbodiimid handelt es sich auf Grund

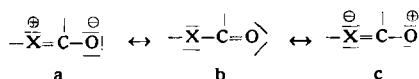
des protonmagnetischen Resonanzspektrums um 1.1-Dianilino-2.2-dicarboxy-äthylen. Beim Erhitzen in Diphenyläther geht es in Dibenzo[b,g]-[1.8]naphthyridin über. Analog verhalten sich andere substituierte Keten-amine.

J. GOSSELCK, Gießen: *Carbonylfrequenzen isolierter Phenylhydrozimsäureester*.

Durch Substituentenvariation an der phenolischen, thio- und selenophenolischen Komponente isolierter Phenylhydrozimsäureester ($C_6H_5-X-CO-CH_2-CH_2-C_6H_5$; $X = O, S, Se$) auftretende Verschiebungen der CO-Valenzschwingungen wurden gegen die Hammettschen σ -Konstanten aufgetragen. Die Parallelität der erhaltenen Geraden spricht für eine im Grundzustand gleiche Eignung der Heteroatome O, S und Se zum Übertragen elektronischer Effekte.

Entgegen der Erwartung liegen die absoluten CO-Valenzschwingungen der Selenester- wie auch diejenige eines isolierten Telluresters – zwischen denen der O- und S-Isologen. Der gleiche Effekt wurde auch bei isolierten Benzylacetaten gefunden. Diese anomale Frequenzlage der Ester ist auf die unmittelbare Wechselwirkung der Heteroatome mit der CO-Gruppe zurückzuführen, da isolierte Phenyl-phenacyl- und Benzyl-phenacyl-sulfide bzw. -selenide den Effekt nicht zeigen.

Zur Deutung wird angenommen, daß wegen des vom Sauerstoff zum Tellur abnehmenden Quotienten Wirkungsradius/Bindungsradius die Bildung resonanzstabilisierter $p\pi-p\pi$ -Doppelbindungen (a) zwischen Heteroatom und Carbonyl-C-Atom nachläßt, während die von $p\pi-d\pi$ -Doppelbindungen (c) in der gleichen Richtung zunimmt.

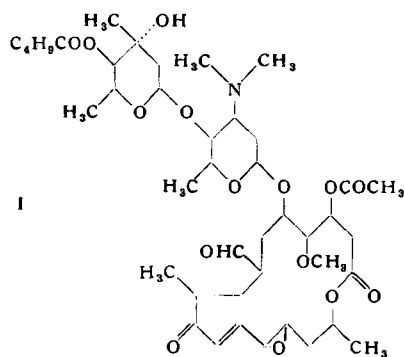


Im Gegensatz zu den bei den Thioestern möglichen mesomeren Grenzstrukturen a, b, c, ist a bei den Selenestern nur noch wenig am Grundzustand beteiligt, während b und c wachsende Bedeutung erlangen. Der dadurch gegenüber den Schwefel-Isologen erhöhte Doppelbindungscharakter wird für die Frequenzzunahme verantwortlich gemacht.

R. GRASHEY, München: *Die Nitro-Gruppe als 1,3-Dipol bei Cycloadditionen*.

H. GRISEBACH und **H. ACHENBACH**, Freiburg i. Br.: *Untersuchungen zur Biosynthese des Magnamycins*.

Magnamycin (I) enthält neben dem Aminozucker Mycaminose den methylverzweigten Zucker L-Mycarose. Zur Untersuchung der Biosynthese der Mycarose wurden Kulturen von *Streptomyces halstedii* L-Methionin[methyl- ^{14}C] zugesetzt. Durch Abbau des Magnamycins wurde folgende Radioaktivitätsverteilung ermittelt



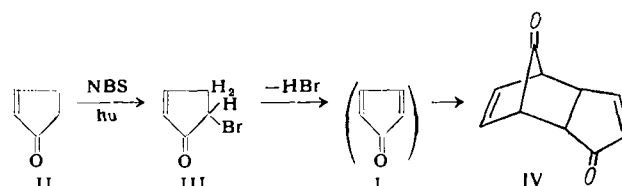
(Magnamycin = 100%): Carimbose (Magnamycin minus Isovalerylmicarosid) 79%, Mycarose 23%, Isovaleriansäure 0%, C-Methylgruppen des Magnamycins 24%, C-Methylgruppen der Carimbose 0,4%, $C_5 + C_6$ der Mycarose 0%. Damit ist bewiesen, daß die C-Methylgruppe am C-3 der Mycarose aus der Methylgruppe des Methionins stammt. Gleiche Ergebnisse wurden für die Cladinose (3-Methyläther der Mycarose) des Erythromycins erhalten (Versuche von W. Hofheinz). Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die unverzweigte C_6 -Kette der Mycarose aus D-Glucose ohne Fragmentierung der C-Kette gebildet werden kann. Uniform markierte D-Glucose- ^{14}C ergab folgende Aktivitätsverteilung im Magnamycin: Carimbose 65%, Mycarose 32%. $C_5 + C_6$ der Mycarose enthielten genau $1/8$ der Mycaroseaktivität. Die Verteilung der ^{14}C -Aktivität nach Gabe von Acetat[1- ^{14}C] läßt darauf schließen, daß Acetat nur nach Resynthese zur Glucose in die Mycarose eingebaut wird.

Bei gleichzeitiger Gabe von Propionsäure[1- ^{14}C -3-T] und der 9-fachen Menge inaktiven Acetats fällt das $^{14}C/T$ -Verhältnis in I um 50% und in den C-Methylgruppen befinden sich 50% der Tritiumaktivität. Dieses Ergebnis, das unterschiedlich zum Einbau von Propionsäure in Erythromycin³ ist, läßt sich möglicherweise mit der Bildung der Aldehydgruppe am Lactonring von I in Zusammenhang bringen.

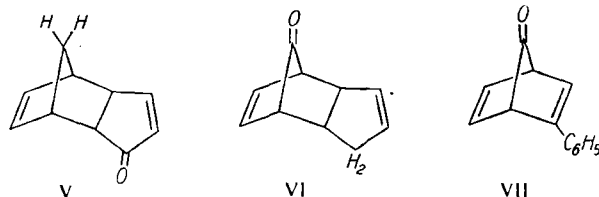
K. HAFNER, und **K. GOLIASCH**, Marburg/Lahn: *Zur Kenntnis des Cyclopentadienons* (vorgetragen von K. Hajner).

Während das Tetraphenyl-cyclopentadienon bereits seit langem bekannt ist, gelang die Darstellung des unsubstituierten Cyclopentadienons (I) bisher nicht. Theoretische Untersuchungen von R. D. Brown⁴) und E. D. Bergmann⁵) über Elektronendichteverteilung und Bindungsabstände in I weisen auf eine durch erhöhte „Diels-Alder-Reaktivität“ in 2- und 5-Stellung hervorgerufene Instabilität des monomeren Dienons und eine dadurch bedingte extrem schnelle Dimerisierung zum Dicyclopentadienon IV hin. Damit in Einklang stehen unsere experimentellen Ergebnisse.

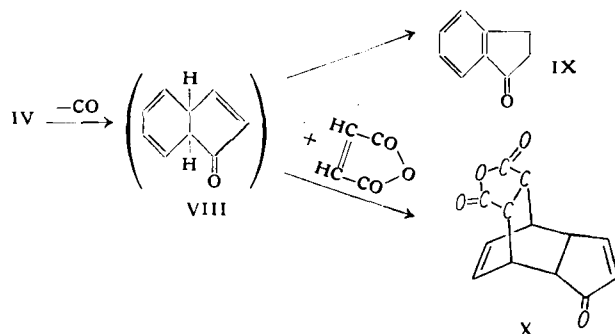
Cyclopenten-2-on-1 (II) wird durch Bromierung mit Bromsuccinimid in das 5-Brom-cyclopenten-2-on-1 (III) überführt. Dieses spaltet in Gegenwart von Aminen rasch ein Mol Bromwasserstoff ab unter Bildung von I, das sich sofort in das Dimere IV umwandelt.



Wird die Dehydrobromierung in Gegenwart dienophiler Komponenten ausgeführt, so erhält man die erwarteten Bicyclo[2.2.1]-heptenderivate, z. B. mit Cyclopentadien 1- und 8-Keto-dicyclopentadien (V und VI), mit Phenylacetylen Phenyl-bicyclo[2.2.1]-heptadienon (VII), das sich beim Erwärmen unter CO-Abspaltung zum Diphenyl aromatisiert.



Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin reagiert III unter Dehydrobromierung und Bildung des isolierbaren 2,4-Dinitro-phenylhydrazons von I, des ersten monomeren Cyclopentadienon-Derivats. Das dimere Cyclopentadienon IV geht bei der Pyrolyse unter CO-Abspaltung in Indanon-1 (IX) über. Das dabei als Zwischenprodukt zunächst entstehende 8,9-Dihydroinden-2-on-1 (VIII) ist unter den Versuchsbedingungen nicht stabil und läßt sich nur als Maleinsäureanhydrid-Addukt X abfangen.



Darüberhinaus ist das Dicyclopentadienon durch die gespannte Doppelbindung des Bicyclohepten-Rings sowie die zwei in ihrer Reaktivität unterschiedlichen Carbonyl-Gruppen zu einer Reihe weiterer Reaktionen befähigt, die besonders in stereochemischer Hinsicht von Interesse sind.

³) H. Grisebach, H. Achenbach u. W. Hofheinz, Z. Naturforsch. 15b, 560 [1960].

⁴) E. D. Bergmann et al., Bull. Soc. chim. France, Mém. (5) 18, 661 [1951].

⁵) R. D. Brown, J. chem. Soc. [London] 1951, 2670.

M. HANACK, Tübingen: Umlagerungen bei der Anlagerung von Fluorwasserstoff an Doppelbindungen und Spaltung von Dreiringen.

Bicyclische Terpene und einfacher gebaute bicyclische Brückensysteme eignen sich wegen ihres besonderen sterischen Baues gut zum Studium von Umlagerungen. Untersucht wurden die bei der Addition von wasserfreiem Fluorwasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Pinan-, Isocamphan- und Camphan-Reihe auftretenden Reaktionsprodukte, um festzustellen, ob die C-F-Bindung auch bei leicht zu Umlagerungen neigenden Systemen eine Sonderstellung einnimmt. Im Gegensatz zur HCl-Addition verläuft die HF-Addition beim α - und β -Pinen ohne Retro-pinakolinumlagerung unter Spaltung des Verringes. Camphen addiert glatt Fluorwasserstoff unter völliger Racemisierung (Namelkinsche Umlagerung), wobei sich das tert. Camphenhydrofluorid neben Isobornylfluorid bildet. Eine Umlagerung des einmal gebildeten Camphenhydrofluorids in Isobornylfluorid ist nicht möglich. Die Bildung des Fluorids der Camphanreihe wird mit Hilfe eines tricyclischen Zwischenzustandes erklärt, der sich vor der Addition des Fluorid-Ions ausbildet. Bornylen addiert HF unter Bildung von Camphenhydrofluorid und Isobornylfluorid sowie der Epifluoride. Untersucht wurde die Umsetzung von reaktiven Verbindungen der Camphan-Reihe (Borneol, Isoborneol, sowie deren Mineralsäureester) mit Fluorwasserstoff und Metallfluoriden. Stets bildet sich neben Camphen Camphenhydrofluorid und Isobornylfluorid, während aus den entsprechenden Cyclohexyl-Verbindungen oft in guter Ausbeute das Fluorid entsteht.

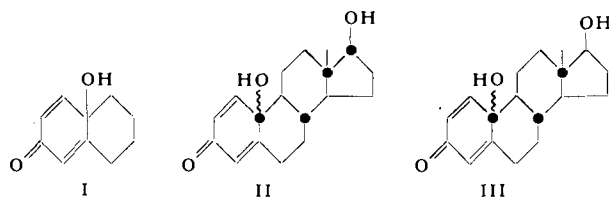
Parallel zur Addition von Fluorwasserstoff an Doppelbindungen verläuft die Umsetzung von HF mit Dreiringen. Tricyclen reagiert mit wasserfreiem HF schon bei -80°C quantitativ unter Bildung von Camphenhydrofluorid und Isobornylfluorid. Isocyclen reagiert träger unter Spaltung des Dreirings, wobei Epibornylfluoride gefunden werden. Die Reaktionsfähigkeit des Dreirings im Tricyclen-System ist abhängig vom Substituenten. Tricyclensäure, Tricyclensäureester, Tricyclensäurechlorid sowie Cyclocamphanon reagieren mit Fluorwasserstoff nicht, während Tricyclol, Tricyclylmethylläther, Tricyclylehlorid und Cyclocamphanol mit Fluorwasserstoff teils unter Aufspaltung des Dreirings reagieren.

G. HARTMANN und U. COY, München: Zur Biosynthese der löslichen Ribonukleinsäuren.

Inkubiert man im Esterphosphat radioaktiv markiertes Uridintriphosphat mit einem zellfreien Extrakt aus *Escherichia coli* B, so kann man nach dem Phenolverfahren ein hochmolekulares radioaktives Produkt isolieren, das nach seinem Verhalten bei der alkalischen Hydrolyse, gegenüber Ribonuklease, in der Ultrazentrifuge und durch Veresterung mit Aminosäuren lösliche Ribonukleinsäure (l-RNS) ist. Zum Einbau des Uridintriphosphats sind ATP, GTP und CTP unbedingt notwendig. Die Reaktion wird durch Desoxyribonuklease unterbunden und durch Zusatz von wenig Desoxyribonukleinsäure (DNS) über 30-fach stimuliert. Fraktionierung der isolierten l-RNS an Hydroxylapatit⁶⁾ ergibt, daß Uridintriphosphat mit dem Rohextrakt in alle Fraktionen der l-RNS gleichmäßig eingebaut wird. Gibt man bei der Inkubation mit dem DNS freien Enzym *Coli*- oder Thymus-DNS zu, so erhält man in die einzelnen l-RNS-Fractionen einen bis um eine Zehnerpotenz verschiedenen Uridintriphosphateinbau. Da sich die einzelnen Fraktionen der l-RNS in ihrem Uridin-Gehalt kaum unterscheiden, steuert die DNS offenbar die Synthese spezifischer l-RNS-Moleküle und nicht nur die Nukleotidzusammensetzung der RNS.

E. HECKER (mit R. LAT TRELL), München: Stereochemie des Tetralin-p-chinols und der Östra-p-chinole.

Bei der Darstellung des Tetralin-p-chinols (I) und der Östra-p-chinole II und III aus den entsprechenden p-Alkylphenolen⁷⁾ wird an C₆ bzw. C₁₀ ein Asymmetriezentrum eingeführt. Man erhält I als Racemat, während II und III konfiguratv einheitlich, jedoch mit unbekannter Stellung der Hydroxyl-Gruppe anfallen.



⁶⁾ G. Hartmann u. U. Coy, *Biochim. biophysica Acta* [Amsterdam] 47, 612 [1961].

⁷⁾ E. Hecker, *Angew. Chem.* 71, 379 [1959]; *Chem. Ber.* 92, 1386, 3198, [1959]; 93, 2928 [1960]; *Naturwissenschaften* 46, 514 [1959].

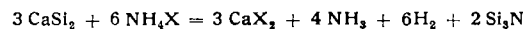
Zur Spaltung von I in die optischen Antipoden wird das p-Chinol in den 3-Nitro-phthalsäure-1-tetralin-p-chinol-ester-(2) überführt. Dessen Strychninsalz läßt sich durch fraktionierte Kristallisation aus wäßrigem Aceton in die diastereomeren Salze trennen, aus denen man mit Salzsäure die optisch aktiven 3-Nitro-phthalsäure-halbestere ($[\alpha]_D \pm 62^\circ$) freisetzen kann. Die Spaltung der sauren Ester unter Vermeidung der Chinol-Umlagerungen gelingt nur, wenn man sie vorher in die neutralen 3-Nitro-phthalsäure-[1-methyl-2-tetralin-p-chinol]-ester überführt und diese mit Kaliumcarbonat/Methanol behandelt. Es werden die optisch aktiven Tetralin-p-chinole ($[\alpha]_D \pm 112^\circ$) erhalten. Partielle Racemisierung läßt sich auf Grund der Rotationsdispersion der Antipoden ausschließen.

Für die tertiäre Hydroxylgruppe von II und III kann man durch Konformationsanalyse 10 β -Konfiguration ableiten und durch Messung und Vergleich von Rotationsdispersionen bestätigen. Auf Grund des Vergleichs der Rotationsdispersionskurven geeigneter Östra-p-chinole mit denen der optisch aktiven Tetralin-p-chinole wird die absolute Konfiguration der letzteren bestimmt; der (-)-drehende Antipode hat dieselbe absolute Konfiguration wie die p-Chinole II und III.

E. HENGGE, Marburg: Darstellung eines lepidoiden Siliciumsubnitrides (Si_6N_2).

Hochpolymere Verbindungen mit Si₆-Ringen interessieren bezüglich ihrer Bindungsart, da sie farbig sind. Ausgangsprodukt ist meist CaSi_2 , das jedoch immer freies Si enthält (meist über 10%). Dieses Si stört bei optischen Untersuchungen als dunkelgefärbte Verunreinigung. Eine kontrollierte Darstellung des CaSi_2 aus den Elementen führt zu einem Produkt mit nur noch sehr wenig freiem Si (unter 2%). Dieses Si ist außerdem in so groben Kristalliten vorhanden, daß es leicht durch Abschlämmen entfernt werden kann. Auf diese Weise ist so z. B. ein Siloxen darstellbar, das kein freies Si enthält.

Zu diesen ringförmigen Si-Verbindungen gehören die bekannten Si-Schichtverbindungen (SiCl)_n, (SiH)_n, (SiCH_3)_n usw. Ein N-Derivat solcher Schichten war bisher nicht bekannt. Vermischt man CaSi_2 mit Ammoniumhalogeniden und erhitzt, so entsteht neben Calciumhalogenid, H₂ und NH₃ quantitativ ein braunes Pulver der Zusammensetzung Si₃N:



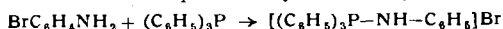
Die Reaktion kann zur schnellen Bestimmung des Ca in CaSi_2 benutzt werden. Die Menge des mit Lauge aus der Verbindung freigesetzten H₂ zeigt, daß 3 Valenzen pro Si wieder an Si gebunden sind. Daraus und aus der präformierten Si-Schicht im CaSi_2 kann geschlossen werden, daß das Siliciumsubnitrid aus einer Si-Schicht besteht, deren freie Valenzen oben und unten mit Stickstoff abgesättigt sind. Die Sechsringsstruktur legt die Formulierung (Si_6N_2)_n nahe. Auch organische Aminhydrohalogenide reagieren in ähnlicher Weise.

G. HERRMANN, Mainz: Zur Verteilung der Kernmasse und Kernladung bei der Kernspaltung.

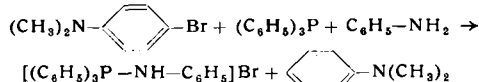
Die Daten über die Verteilung von Kernmasse und Kernladung bei der Spaltung schwerer Atomkerne wurden zusammengefaßt. Betrachtet wird die spontane Spaltung und die durch thermische und schnelle Neutronen (bis 14 MeV) induzierte Spaltung von Atomkernen zwischen Thorium-232 und Californium-252. In allen Fällen ergibt sich ein starkes Überwiegen der Aufspaltung in zwei ungleich große Bruchstücke, wobei die mittlere Masse des schweren Bruchstücks mit 138–140 nahezu konstant ist. Die Breite der Massenverteilung steigt mit zunehmender Anregungsenergie und Masse des gespaltenen Kernes an. Die Feinstruktur der Massenverteilung, d. h. die Bevorzugung gewisser Massen, ist mehr oder weniger stark ausgeprägt. In einigen Fällen ist die Feinstruktur bei der Massenzahl 134 sehr deutlich, in anderen Fällen tritt sie dagegen gegenüber einem breiten Maximum um die Massenzahl 140 zurück. Falls die Feinstruktur auf die bevorzugte Bildung von Bruchstücken mit der Neutronenzahl 82 und die Abdampfung von Neutronen aus Bruchstücken mit der Neutronenzahl 83, 85, ... beruht, sollten – im Gegensatz zu der Erfahrung – in allen Fällen Massenzahlen um 134 bevorzugt sein. Auch die Analyse der Ladungsverteilung zeigt keine Unregelmäßigkeiten bei der Neutronenzahl 82, dagegen deutet sich die Tendenz an, die Kernladungszahl 50 zu bevorzugen. Die schweren Bruchstücke im Maximum der Massenverteilung enthalten relativ viele Neutronen. Nach Meinung des Vortr. sprechen die Ergebnisse dafür, daß die Aufteilung der Kernmasse und Kernladung durch strukturelle Eigenschaften des sich spaltenden Kernes (und nicht der Bruchstücke) beeinflußt oder bestimmt wird, insbesondere durch die Neigung, im schweren Bruchstück mindestens 50 Protonen und 82 Neutronen zu erhalten.

HELLMUT HOFFMANN, Mainz: Die Umsetzung von Halogenaminen und -phenolen mit Triphenylphosphin.

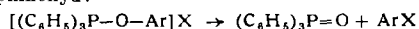
Bei der Umsetzung von o- und p-Bromaminen mit Triphenylphosphin entstehen Phosphinimin-hydrobromide, z. B.:



Die Reaktion wird durch Säuren katalysiert, durch starke Basen inhibiert. Es wird daher angenommen, daß das Halogenamin primär enthalogeniert wird, wobei Triphenylphosphindibromid entsteht, welches dann mit dem enthalogenierten Amin ein Phosphinimin bildet. Das intermediäre Auftreten von Phosphindibromid kann durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden. Auch tertiäre aromatische Amine, welche selbst keine Phosphimine bilden können, werden in Gegenwart von HBr durch Triphenylphosphin enthalogeniert. Das entstehende Phosphindibromid kann durch Reaktion mit einem primären Amin nachgewiesen werden:



o- und p-halogenierte Phenole reagieren ähnlich zu außerordentlich feuchtigkeitsempfindlichen Phenoxy-phosphoniumsalzen. Diese zerfallen bei der Hydrolyse in enthalogenierte Phenole und Phosphinoxyd, bei der thermischen Zersetzung in Arylhalogenide und Phosphinoxyd:



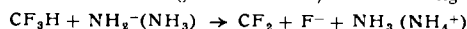
Ein Ersatz der phenolischen Hydroxyl-Gruppe durch Halogen findet auch beim Erhitzen von Phosphindihalogeniden mit Phenolen statt.

H. HOLZER, Freiburg: Wirkungsmechanismus von Thiaminpyrophosphat⁸⁾.

J. JANDER und H. NAGEL, Freiburg: Lösungen von Trifluormethan in flüssigem Ammoniak (vorgetr. von J. Jander).

Trifluormethan löst sich in flüssigem Ammoniak bei -45 °C und einem Trifluormethan-Partialdruck von ca. 70 Torr zu ca. 7 g/l. Innerhalb der Meßfehlergrenzen ändert sich der Trifluormethan-Partialdruck über der Lösung während einiger Tage nicht merklich; in der Lösung findet jedoch eine sich ständig verlangsamende Reaktion statt, wie die anfangs schnell und später praktisch nicht mehr steigende Leitfähigkeit der Lösung ausweist. Diese Reaktion besteht in einer partiellen Zersetzung des Trifluormethans zu Ammoniumfluorid und Ammoniumcyanid; bei +25 °C im Bombenrohr zersetzen sich innerhalb von drei Tagen 6% des eingesetzten Trifluormethans.

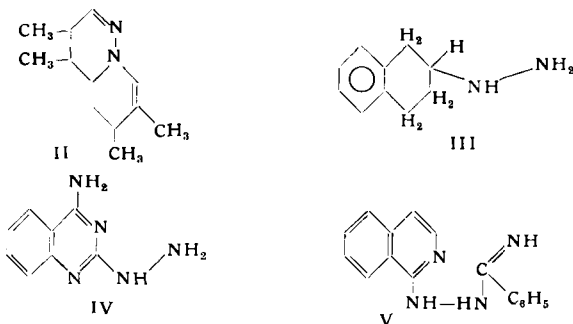
Um die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von der Protonenaffinität der Lösung zu erhärten, wurde die Zersetzung des Trifluormethans vergleichend in ammoniosaurer, ammononeutraler und ammonobasischer Lösung bei -45 °C untersucht; als Untersuchungsmethoden dienten Leitfähigkeits- und Druckmessungen. Es zeigte sich, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit von ammoniosaurer zu ammonobasischer Lösung hin stark zunimmt. In ammonobasischer Lösung selbst erfolgt innerhalb von 1 bis 2 h eine rasche und vollständige Zersetzung des Trifluormethans. Als erster Schritt der Zersetzung läßt sich somit im Anschluß an die Untersuchungen von Hine⁹⁾ die Gleichung



formulieren.

TH. KAUFFMANN (mit H. HACKER, H. HENKLER, CH. KOSEL, H. F. MÜLLER und W. SCHOENECK), Darmstadt: Reaktionen mit Natriumhydrazid.

Während die Umsetzung von $\text{NaNH}-\text{NH}_2$ (I) mit Butadien je nach den Bedingungen zu N,N-Dicetyldiazid oder zu einem N-reichen Polymeren führt, entsteht aus 2,3-Dimethylbutadien

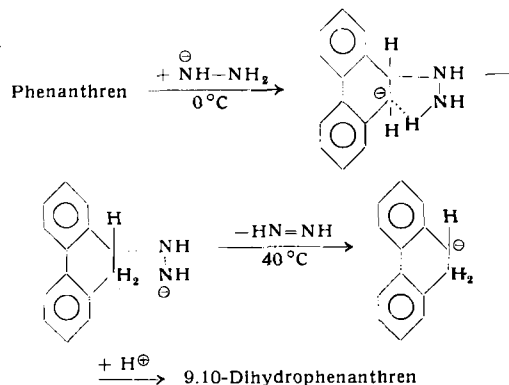


⁸⁾ Erscheint demnächst in Angew. Chem.

⁹⁾ J. Hine, Vortrag XVI. IUPAC-Kongreß, Paris, Juli 1957.

und I in Anwesenheit von Hydrazin eine gelbe Base (71 %) der wahrscheinlichen Struktur II. Isopren bildet eine entsprechende Verbindung (56 %).

Zahlreiche ungesättigte und aromatische Verbindungen werden von I reduziert¹⁰⁾. Alle Untersuchungsergebnisse sprechen für den am Beispiel des Phenanthrens formulierten Reaktionsverlauf über ein Additionsprodukt, das sich durch Abspaltung des unbeständigen Dimids stabilisiert. — Durch Reduktion zu Dihydronaphthalin, das I addiert, entsteht aus Naphthalin und überschüssigem I das Natriumsalz von III („Reduzierende Hydrazinierung“).



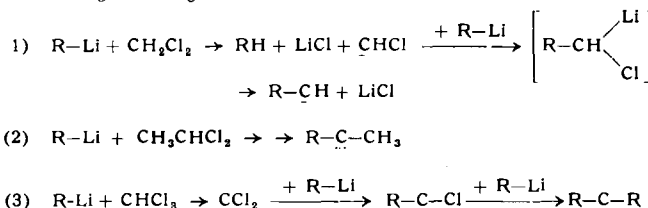
Bei N-haltigen Heterocyclen wurde außer Hydrazinierung¹⁰⁾ und Reduktion¹⁰⁾ auch Aminierung, Ringsprengung oder Ringverengung durch I beobachtet. Aeridin z. B. bildet je nach Bedingung 9,10-Dihydroaeridin oder 9-Aminoeridin. Chinazolin wird gleichzeitig aminiert und hydraziniert zu IV. Chinoxalin und Pyrimidin werden bei 0 °C rasch zu o-Phenylendiamin bzw. Pyrazol abgebaut.

Die Umsetzung von Nitrilen mit I und dann mit Wasser ist die bequemste Methode zur Darstellung von Hydraziden. Die als Zwischenprodukte auftretenden Natriumhydrazidine sind sehr reaktionsfähig. Aus Natrium-benzhydrazidin und Isochinolin wurde z. B. V erhalten.

Mit I bilden Brombenzol (quantitativ nach 2 min bei 20 °C), Chlorbenzol bzw. p-Chlortoluol über Arine Phenylhydrazin, sym. und asym. Diphenylhydrazin bzw. p- und m-Tolylhydrazin (p:m = 37:63) und Ditolylhydrazine. Fluorbenzol bzw. p-Fluortoluol reagieren dagegen ausschließlich zu Phenyl- bzw. p-Tolylhydrazin, also nicht über Arine. Bei Halogenaphthalinen pflegt die Reduktion zu Naphthalin über Substitutionsreaktionen zu dominieren.

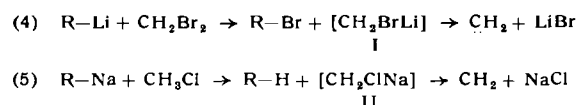
W. KIRMSE, Mainz: Zur Bildung von Carbenen durch α -Eliminierung.

Im Anschluß an frühere Arbeiten über Alkylcarbene¹¹⁾ wurde über Bildung und Verhalten von Dialkylcarbenen berichtet. Sec. Alkylchloride sind der α -Eliminierung nicht zugänglich. Analog zur Bildung von Alkylcarbenen nach Gl. (1)^{11,12)} wurden Dialkylcarbene nach Gl. (2) und (3) sowie durch Zersetzung von Diazoverbindungen erzeugt.



Auffallend ist die hohe Selektivität der Dialkylcarbene bei der Hydridverschiebung (tert. H > sec. H \gg prim. H) und ihre geringe Neigung zu innermolekularen Einschiebungsreaktionen (Cyclopropan-Bildung). Diese Eigenschaften sind von der Bildungsweise weitgehend unabhängig.

Zur Erzeugung des Methylens durch α -Eliminierung wurden die Reaktionen (4) und (5) studiert:



¹⁰⁾ Th. Kauffmann et al., Angew. Chem. 71, 285 [1959]; 72, 918 [1960].

¹¹⁾ W. Kirmse u. W. v. E. Doering, Tetrahedron 17, 266 [1960].

¹²⁾ G. L. Closs, 138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 9P.

In beiden Fällen wurde Reaktion von CH_3 (oder der Zwischenstufen I bzw. II) mit der metallorganischen Verbindung beobachtet: in (4) entstanden die homologen Bromide RCH_2Br und $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, in (5) entsprechend die homologen Kohlenwasserstoffe $\text{R}-\text{CH}_3$ und RCH_2CH_3 . Ein Angriff auf das Lösungsmittel (Einschiebung) wurde nicht beobachtet.

L. KNOF, Heidelberg: Azasterine und Azasteroide.

Zur Einführung von Stickstoff in die 6-Stellung des Cholesterins wurde von 3 β -Acetoxy-5-keto-5.6-seco-cholestan-6-säure ausgegangen. Ihr Curtius-scher Abbau führt über das intermediäre 3 β -Acetoxy-5-keto-6-amino-5.6-seco-cholestan zu 6-Aza- Δ^5 -cholestadien, wobei Essigsäure abgespalten wird. Bei der Hydrierung des aus dem Säureazid erhaltenen Isocyanats bleibt die Acetoxy-Gruppe in der Molekel, und es entsteht unter Kohlendioxyd-Abspaltung 3 β -Acetoxy-6-aza-cholestan, das sich über das N-Chloramin zur Δ^5 -ungesättigten Verbindung dehydrieren läßt. Zur Übertragung der Reaktion auf andere Sterine und Steroide ist es notwendig, die entsprechenden 5-Keto-5.6-seco-6-säuren herzustellen, was bisher durch Chromsäure-Oxydation der Δ^5 -ungesättigten Verbindungen oder der 5.6-Dihydroxy-Derivate geschah. Bessere Ausbeuten können auf Umwegen erreicht werden. Durch Ozonisierung der Δ^5 -ungesättigten Sterine bzw. Steroide und Reduktion erhält man die 5-Keto-6-aldehydo-5.6-seco-Verbindungen, die durch Oxydation mit Chromsäure die entsprechenden Säuren ergeben. Bei der Einwirkung von organischen Persäuren auf 5-Hydroxy-6-keto-Verbindungen werden die Säuren ebenfalls erhalten, wobei primär Laktone entstehen dürften. Diese Reaktionsfolgen wurden auf Δ^5 -Pregnen- und -Androsten-Derivate übertragen.

F. LINGENS, Tübingen: Über die Biosynthese der Nicotinsäure bei Mikroorganismen.

Der Brotschimmelpilz *Neurospora crassa* synthetisiert Nicotinsäure aus Tryptophan über Kynurenin, 3-Hydroxykynurenin und 3-Hydroxyanthranilsäure. Bei *Escherichia coli* und *Bacillus subtilis* konnten diese Zwischenprodukte nicht nachgewiesen werden; radioaktives Tryptophan wurde nicht zum Aufbau der Nicotinsäure verwendet. In *Xanthomonas pruni* soll α -Aminomethylmuconsäure das Bindeglied zwischen 3-Hydroxyanthranilsäure und Nicotinsäure sein. Bestimmte Mikroorganismen sind in der Lage, aus Phenolen und Phenolcarbonsäuren Pyridincarbonsäuren zu bilden. An *Lactobacillus arabinosus* 17-5 wurden in einem nicotinsäurefreien Medium 3-Hydroxyanthranilsäure, α -Aminomethylmuconsäure, 2,3-Dihydroxybenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, 4-Hydroxyphthaläure, 3,4-Dihydroxyphthaläure, Chinolinsäure, Cinchomeronsäure, Isocinchomeronsäure und Pyridin-2,3,4-tricarbonsäure auf ihre Wachstumswirkung geprüft. 8-Aminovaleriansäure wurde unter Zugabe von Folsäure getestet. Nur Cinchomeronsäure erwies sich als wirksam. Diese Verbindung ermöglichte auch einigen Nicotinsäuremangelmutanten von *E. coli* das Wachstum. Aus dem Medium einer Mutante, die kein Wachstum mit Cinchomeronsäure gezeigt hatte, konnte diese Verbindung isoliert werden.

E. LIPPERT, W. LÜDER und W. VOSS, Stuttgart: Umwandlungen von Elektronen-Anregungsenergie in Lösungen aromatischer Verbindungen.

Die Fluoreszenz aromatischer Verbindungen erfolgt in der Regel aus dem niedrigsten Singlett-Anregungszustand des π -Elektronensystems; sie verursacht nur eine einzige Emissionsbande und zeigt im Falle einer großen elektrischen Dipolmoment-Differenz zwischen Grund- und Anregungszustand eine charakteristische Abhängigkeit der spektralen Lage von der Orientierungspolarisation des Lösungsmittels. Es wurden Ausnahmen von diesen Regeln beobachtet. Die Desaktivierungsmechanismen werden an Hand der Elektronenspektren erläutert.

Phenazon (9.10-Diazaphenanthren, I) zeigt eine $\pi^* \rightarrow n$ statt einer $\pi^* \rightarrow \pi$ -Fluoreszenz. Aromatische Azoverbindungen sind im allgemeinen fluoreszenz-unfähig; durch einen strahlungslosen $n \rightarrow \pi$ -Übergang geht ein nichtbindendes Elektron in den Ausgangszustand des Leuchtelektrons über. Der nachfolgende Übergang des Leuchtelektrons in den freigewordenen nichtbindenden Zustand ist in diesem Sonderfall mit der Emission eines Lichtquants verbunden.

p-Dimethylamino- sowie p-Diäthylamino-benzonitril (II bzw. III) verursachen in bestimmten Temperatur-Bereichen und Lösungsmitteln zwei Fluoreszenzbanden statt einer. Die kürzerwellige b-Fluoreszenz ist in der kurzen Molekülachse polarisiert und wird aus dem $^1\text{L}_b$ -Zustand emittiert, während die längerwellige a-Fluoreszenz in der langen Achse polarisiert ist und aus $^1\text{L}_a$ erfolgt. Nach dem Absorptionsprozeß kann die Energie von $^1\text{L}_a$ unter die

Energie von $^1\text{L}_b$ absinken, und zwar durch eine Umorientierung von Lösungsmitteldipolen (Aktivierungsenergie 3 kcal/Mol in n-Butylechlorid).

trans-p-Dimethylamino-zimtsäurenitril (IV, ein Vinyloges von II) emittiert nur die a-Fluoreszenz. Die spektrale Lage ist weitgehend lösungsmittelunabhängig. Die trans \rightarrow cis-Umwandlung konkurriert mit der Emission und verkürzt die Lebensdauer des fluoreszenzfähigen Anregungszustandes ($< 0,6 \cdot 10^{-9}$ sec). Während dieser Zeit ändert sich der Orientierungszustand der Lösungsmittelmoleküle praktisch nicht.

H. MAUSER, Tübingen: Zur kalorimetrischen Bestimmung der freien Mischungsenthalpie von Systemen, deren Komponenten Molekülverbindungen bilden.

Für ein System aus mehreren Komponenten und mehreren Phasen, die sich immer im Gleichgewicht befinden, gilt

$$(1) \quad \left(\partial \frac{G}{T} / \partial \frac{1}{T} \right)_{p, n_i} = H$$

(G = freie Enthalpie, H = Enthalpie, T = absolute Temperatur, n_i = Molzahl der i-ten Komponente). Integriert man Gl. (1) für ein kondensiertes geschlossenes System bei konstantem Druck von den Temperaturen T_0 bis T_1 , so findet man nach einfacher Umformung:

$$(2) \quad \frac{\Delta G}{T_1} = \frac{\Delta G_0}{T_0} + \Delta H_0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) + \int_{T_0}^{T_1} (\Delta H - \sum n_i \Delta H_i) d \frac{1}{T}$$

Hierbei bedeuten ΔG bzw. ΔG_0 die freien Mischungsenthalpien des ganzen Systemes bei den Temperaturen T_1 bzw. T_0 . ΔH_0 ist die Mischungsenthalpie bei T_0 , ΔH der Enthalpiezuwachs des ganzen Systemes beim Aufheizen von T_0 bis T_1 . Entsprechend ist ΔH_i der Enthalpiezuwachs für ein Mol der reinen Komponente i. Existiert im Phasendiagramm eine Temperatur T_0 , bei welcher die reinen Komponenten als festes Gemenge nebeneinander bestehen können, so werden dort trivialerweise

$$(3) \quad \Delta G_0 = \Delta H_0 = 0$$

und Gl. (2) reduziert sich auf

$$(4) \quad \frac{\Delta G}{T_1} = \int_{T_0}^{T_1} (\Delta H - \sum n_i \Delta H_i) d \frac{1}{T}$$

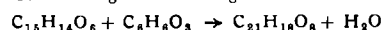
ΔH und ΔH_i können als T-Funktion in einem adiabatischen Kalorimeter direkt gemessen werden. Gegenüber anderen Methoden zur Bestimmung von ΔG hat dieses Verfahren folgende Vorteile:

1. Alle benötigten Meßdaten können in einer einzigen Apparatur bestimmt werden.
2. Zusätzliche unkontrollierbare Annahmen gehen nicht in die Auswertung ein, nur unmittelbar meßbare Größen werden benutzt.
3. Alle Daten werden nur bis zu derjenigen Temperatur benötigt, für die ΔG bestimmt werden soll. Für alle tiefer liegende Temperaturen kann ΔG aus den Meßdaten ebenfalls berechnet werden.
4. Soweit Voraussetzung (3) erfüllt ist, kann die Methode unabhängig von der Art des Phasendiagrammes, auf Systeme mit beliebig vielen Komponenten angewendet werden.

Hat das System ein Schmelzdiagramm mit einfachem Eutektikum, so erhält man die freie Mischungsenthalpie unmittelbar. Bilden aber die Komponenten eines binären Systemes eine Molekülverbindung, so findet man zunächst nur die freien Mischungsenthalpien der Teilsysteme: Komponente 1/Molekülverbindung und Komponente 2/Molekülverbindung. Es kann aber rein thermodynamisch gezeigt werden, daß dann die freie Mischungsenthalpie des Gesamtsystemes aus denjenigen der Teilsysteme durch einfache Rechnung zugänglich ist. Dieses Verfahren läßt sich sinngemäß auf binäre Systeme mit mehreren Molekülverbindungen und auf Mehrkomponentensysteme übertragen. Auf diese Weise wurde die freie Mischungsenthalpie des Systems Benzophenon/Diphenylamin aus den kalorimetrisch gemessenen freien Mischungsenthalpien der Teilsysteme Benzophenon/Molekülverbindung und Diphenylamin/Molekülverbindung bestimmt. Bei 53 °C ist die freie Mischungsenthalpie um 20% negativer als bei einem idealem System.

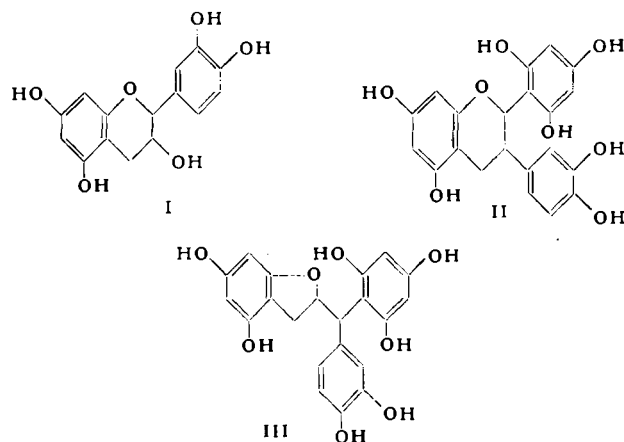
WALTER MAYER und F. MERGER, Heidelberg: Über Kondensationsreaktionen der Catechine (vorgetr. von W. Mayer).

3.5.7.3'.4'-Pentahydroxy-flavane (Catechine, I) kondensieren in wäßrig-saurer Lösung mit Phloroglucin:

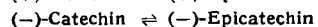
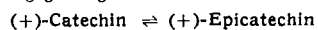


(+)-Catechin und (+)-Epicatechin ergeben unter Verlust des aliphatischen Hydroxyls ein identisches optisch aktives Reaktionsprodukt der Zusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_8$, (–)-Catechin und (–)-Epicatechin dessen Antipoden.

Die benötigten optisch aktiven Catechine sind durch adsorptionschromatographische Spaltung der Racemate an Cellulose darstellbar. Nach den analytischen Befunden bleiben für die Konstitution der Kondensationsprodukte die Formulierungen II und III.



Da der Angriff des Phloroglucins an C-2 des Catechins erfolgt und weder Struktur- noch Stereoisomere des Produktes auftreten, wird ein der *Wagner-Meerwein*-Umlagerung entsprechender Mechanismus diskutiert (Wanderung des Brenzcatechin-kerns bzw. des Äthersauerstoffes von C-2 nach C-3 unter Umkehr der beiden Konfigurationen). Sterisch günstige Voraussetzungen finden sich lediglich für eine zu II führende Wanderung des Brenzcatechin-Restes bei (+)- bzw. (-)-Catechin (*trans*-Stellung des Brenzcatechins zur Hydroxylgruppe an C-3). Gleichwohl können Epicatechine infolge Epimerisierung zu den kondensierenden Catechinen ebenfalls umgesetzt werden. Dem entspricht die Identität der Kondensationsprodukte aus (+)-Catechin und (+)-Epicatechin bzw. aus (-)-Catechin und (-)-Epicatechin. Der Nachweis der Epimerisierungsgleichgewichte

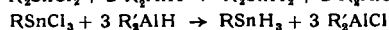
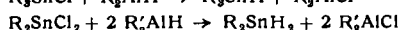


während der Säurekondensation läßt die Konstitution II als zutreffend erscheinen.

Diese Ergebnisse sind im Prinzip auf die Selbstkondensation der Catechine übertragbar. Die Isolierung eines kristallisierten Kondensationsdimers der analogen Zusammensetzung $C_{30}H_{38}O_{11}$ ist eine erste Bestätigung hierfür.

W. P. NEUMANN, Gießen: *Über Organozinnhydride*.

Organozinnhydride R_3SnH , R_2SnH_2 , $RSnH_3$ entstehen glatt und in guten Ausbeuten aus den Halogeniden durch Reduktion mittels Dialkylaluminium-hydriden bei 0 bis $-20^\circ C$:



R ist dabei z. B. Äthyl, Butyl, Isobutyl oder auch Phenyl. R und R' können, müssen aber nicht identisch sein. Meist läßt sich das gebildete Organozinnhydrid im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren. Das zurückbleibende Dialkylaluminium-halogenid kann als Alkylierungsmittel zur Gewinnung von neuem Organozinn-halogenid verwendet werden. Die Organozinnhydride besitzen sehr charakteristische IR-Spektren und sind in reiner Form meist beständiger als bisher angenommen wurde. So kann z. B. das Diphenyl-zinnhydrid bei 0,2 Torr unzersetzt destilliert werden ($Kp_{0,2}$ $90^\circ C$).

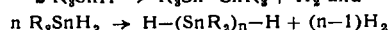
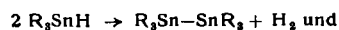
Organozinnhydride disproportionieren, z. B. bei Berührung mit Verunreinigungen der Glaswand:



oder



Zinnwasserstoff SnH_4 , wohl das primäre Reaktionsprodukt, konnte in geringer Menge nachgewiesen werden. Äthyl-zinnhydride reagieren z. B. bei Anwesenheit von feinverteilter Zinn aber noch anders:



Die endständigen Wasserstoff-Atome verursachen eine spezifische IR-Bande bei 1780 cm^{-1} . Sie verschwindet überraschenderweise ganz, wenn etwa $n = 8$ erreicht wird. Da R_2Sn -Endgruppen ausgeschlossen werden können (Br_2 -Abbau der Ketten bei $-70^\circ C$ und gaschromatographische Analyse der Spaltstücke), ist die vermutlich cyclische Formel $-(SnR_2)_n-$ anzunehmen.

O. NEUNHOEFFER, Homburg/Saar: *Chelatbildung bei o-Jodphenolaten — Modelluntersuchungen zur Thyroxin-Wirkung*.

Kupfersalze von in o-Stellung halogensubstituierten Phenolen unterscheiden sich deutlich von den m- oder p-substituierten. Während bei den m- und p-Verbindungen die Farbe des Kupfer-Ions noch mehr oder weniger hervortritt, zeigen die Kupfersalze der o-halogenierten Phenole rotbraune bis schwarzbraune Färbung. Man kann daraus auf eine Chelatbeziehung zwischen Kupfer und Halogen schließen. Entsprechend dieser Auffassung bilden die Kupfer-o-halogenphenolate mit organischen Aminen Diammin-Komplexe, die tief rotbraun gefärbt sind. Nur mit Ammoniak lassen sich auch sehr unbeständige, blau gefärbte Tetrammin-Komplexe darstellen. In allen Fällen nehmen die o-Jodphenole eine Sonderstellung ein. Ihre Diammin-Kupferkomplexe zeichnen sich durch erheblich größere Stabilität aus. Die Auswertung der Spektren im Sichtbaren und UV führte zu Ergebnissen, die mit denen der chemischen Eigenschaften übereinstimmen. Im IR konnte eine Aufspaltung der o-C-Halogen-Bande beobachtet werden, die ebenfalls auf eine Chelatbeziehung hinweist. Die Annahme liegt nahe, daß insofern eine Parallele zum Wirkungsmechanismus der Schilddrüsenhormone vorliegt, als diese auch über gemischte Chelatkomplexe mit dem Substrat wirksam werden können.

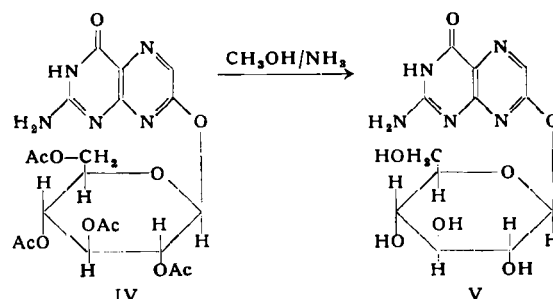
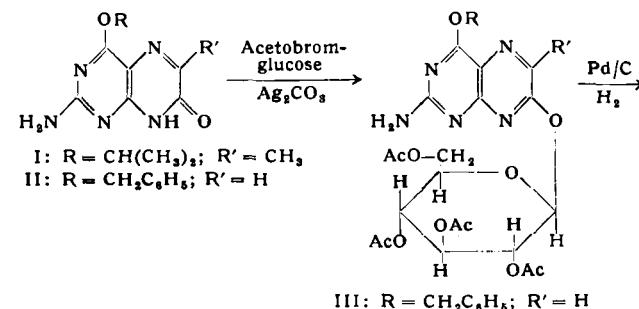
G. OPITZ, Tübingen: *Alkylierung von Enaminen*.

Setzt man tert. Enamine des Acetaldehyds und monosubstituierter Acetaldehyde mit Methyl- oder Äthyljodid um, so beobachtet man Selbstkondensation der Basen zu Dien-aminen, Trien-aminen usw.; das abgespaltene sek. Amin wird laufend alkyliert. Dagegen tritt bei Enaminen disubstituierter Acetaldehyde N-Alkylierung ein. Mit Allyl-, Methyl-, Crotyl-, Benzyl-, Propargylbromid, Bromessigester, Chlormethyl-äthern und -imiden gelingt die C-Alkylierung von Enaminen des Äthyl-, Dimethyl-, Diäthyl-, Methyl-phenyl-, Äthyl-butylacetaldehyds, Cyclopentanons, -hexanons, -heptanons, -octanons und -nonanons. Nach Hydrolyse der Immoniumsalze erhält man die in α -Stellung alkylierten Carbonyl-Verbindungen.

Bei den C-Alkylierungen mit Crotylbromid und Propargylbromid tritt teils keine, teils partielle, teils vollständige Allyl- bzw. Propargyl-Allenyl-Umlagerung ein. Die direkte C-Alkylierung führt zum normalen Produkt, denn aus 1-Dicyclohexylaminoisobuten, das infolge sterischer Hinderung nicht N-alkylierbar ist, entsteht reiner Dimethyl-crotyl-acetaldehyd bzw. Dimethyl-propargyl-acetaldehyd. Dagegen wird 1-Piperidinoisobuten zunächst am Stickstoff alkyliert. Die isolierbaren α,β -ungesättigten Ammoniumsalze lagern sich beim Erhitzen nach Art der *Claisen*-schen Phenoläther-Umlagerung in Immoniumsalze um, die bei der Hydrolyse Dimethyl-(α -methylallyl)-acetaldehyd bzw. Dimethyl-allyl-acetaldehyd liefern.

W. PFLEIDERER, R. LOHRMANN und F. REISSER, Stuttgart: *Synthese und Struktur von Pteridin-glykosiden*.

2-Amino-4-alkoxy-7-oxodihydropteridine lassen sich auf Grund ihrer guten Löslichkeit in organischen Solventien in Analogie zur *Fischer-Helferich*-schen Nukleosid-Synthese einer direkten Glykosidierung unterwerfen. Das 2-Amino-4-isopropoxy-6-methyl-7-



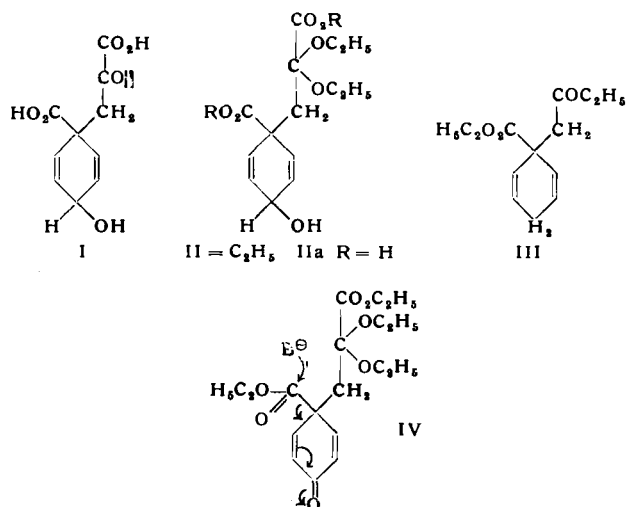
oxodihydropteridin (I) lieferte mit verschiedenen Halogenzuckern, wie Acetobromglucose, Acetobromgalaktose, Benzobromglucose und Benzo-chlor-ribose, in siedendem Toluol bei Gegenwart von Silbercarbonat Pteridin-glykoside.

In diesen Verbindungen zeigt die Glykosidbindung nicht nur die erwartete Säurelabilität, sondern sie weist auch eine große Hydrolysenempfindlichkeit gegenüber Alkalien auf. Diese Tatsache sowie die IR-Spektren sprechen für das Vorliegen von Pteridin-7-O-glykosiden. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Konstitution konnte durch die nahezu identischen Kurvenverläufe der UV-Absorptionsspektren des Isoxanthopterin-7-O-β-D-glucopyranosids (V) und des 2-Amino-7-methoxy-4-oxo-dihydropteridins erbracht werden. V wurde ausgehend vom 2-Amino-4-benzyloxy-7-oxodihydropteridin (II) über das Glucosid III dargestellt, aus dem der Benzylrest katalytisch mit Pd/C und H₂ abhydriert (IV) und die Acetylgruppen durch methanolisches NH₃ abgespalten werden konnten.

H. PLIENINGER (mit G. EGE, R. FISCHER und W. HOFFMANN), Heidelberg: Außergewöhnliche Eigenschaften von Cyclohexadien-Derivaten.

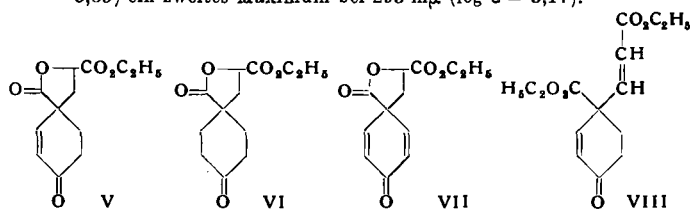
Bei Versuchen zur Synthese der Prephensäure I, die bisher zum Diäthylketal IIa gelangt sind¹³), wurden merkwürdige chemische und spektroskopische Eigenschaften einiger Zwischenprodukte beobachtet.

Fragmentierungen: Der Dicarbonsäureester III¹⁴) zerfällt bei 20 °C langsam, über 100 °C schnell in Benzoesäureester und Essigester. Anwesendes D₂O (homogene Mischung in Dioxan) führt nicht zu deuteriumhaltigem Essigester, weswegen ein cyclischer Fragmentierungsmechanismus angenommen wird. Aus N-Bromsuccinimid und III wird in ähnlicher Weise Benzoesäureester und Bromessigester gebildet.



Im Dienonketal IV (normales Cyclohexadienon-Spektrum mit Bande bei 237–239 mμ, log ε = 4.07) ist die Carbonylgruppe des tert. Esters gegenüber nucleophilem Angriff reaktionsfähiger als die des gekreuzt konjugierten Ketons. Mit Äthylat entsteht bei 40 °C p-Hydroxyphenylbrenztraubensäureketal-ester und Kohlensäureester. Bei Einwirkung von Natriumborhydrid entsteht zu etwa 70 % das erwartete Dienol II, zu 25 % ebenfalls p-Hydroxyphenylbrenztraubensäureketal-ester und Ameisensäureester.

Anormale UV-Spektren und chemisches Verhalten: Das Enonlacton V (Fp 49–50 °C), dessen Konstitution durch Analyse, IR-Spektrum und Verwandlung in das entsprechende gesättigte Keton VI (Wasserstoffaufnahme 100 % d. Th.) gesichert ist, zeigt neben der erwarteten Absorptionsbande bei 233 mμ (log ε = 3,85) ein zweites Maximum bei 293 mμ (log ε = 3,17).



¹³) Anmerkung bei der Korrektur: Läßt man bei p_H = 1,8 IIa 24 h bei 18–20 °C stehen, so findet neben teilweiser Aromatisierung vollständige Hydrolyse der Ketalgruppe statt; neben wenig Phenylbrenztraubensäure entsteht Prephensäure bzw. ihr Epimeres.

¹⁴) H. Plieninger u. G. Ege, Angew. Chem. 72, 170 [1960].

Aus einer vergleichenden Untersuchung von Cookson¹⁵) geht hervor, daß β,γ-ungesättigte Ketone dann eine relativ starke Absorptionsbande zwischen 290 und 300 mμ aufweisen, wenn die Doppelbindung der Carbonylgruppe räumlich benachbart ist (z. B. durch Verbrückung) und wenn die π-Elektronen nicht in einer Ebene schwingen können. Das einzige Beispiel mit einer molaren Extinktion über ε = 1000 zeigt das von Woodward beschriebene Parasantonid¹⁶). Im Kalottenmodell des spirocyclischen Lactons V sieht man eine sehr starke räumliche Annäherung des Lacton-carbonyls an die Doppelbindung.

Das dem Lacton V entsprechende Dienon VII (2,4-Dinitrophenylhydrazon und Umwandlung in p-Hydroxyphenyl-milchsäure) absorbiert bei 260 mμ, log ε = 4,13. Die Hauptbande ist hier gegenüber normalen Cyclohexadienonen (236–238 mμ) um ca. 23 mμ nach längeren Wellen verschoben. Eine zweite Bande wird nicht beobachtet.

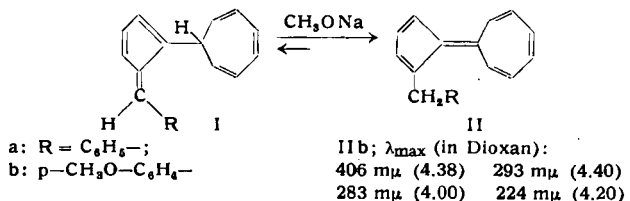
Beide Lactone (V und VI) spalten Wasser ab, wenn man versucht, die entsprechenden Dicarbonsäureester mittels Pyrokohlensäureester darzustellen¹⁷). Aus V entsteht hierbei VIII (Analyse; IR-Spektrum keine OH-Bande); bei dem Dienon VII geht die Reaktion allerdings größtenteils unter Aromatisierung weiter, wobei p-Hydroxyphenyl-acrylsäureester entsteht.

Das gesättigte Spirolacton VI gibt bei der gleichen Behandlung mit Pyrokohlensäureester keine Wasserabspaltung; es wird unverändert zurückerhalten.

(Die in diesem Referat mitgeteilten Befunde wurden der Redaktion der Zeitschrift bereits am 3. März 1961 in Form einer Zuschrift eingereicht.)

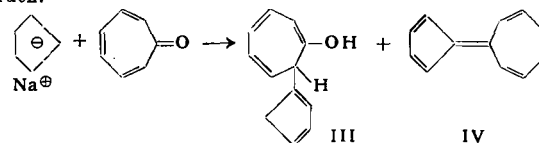
H. PRINZBACH und **W. ROSSWOG**, Freiburg: Darstellung und Eigenschaften einfacher Abkömmlinge des Sesquifulvalens.

In Analogie zur Darstellung des 8-Benzyl-9,10-benzo-sesquifulvalens¹⁸) wurden monosubstituierte Derivate des Sesquifulvalens (II) durch prototrope Umlagerung der entsprechenden Cycloheptatrienyl-fulvene (I) erhalten:



Die tief farbigen, kristallinen Verbindungen zeigen nicht die Stabilität des Tetraphenylsesquifulvalens¹⁹) oder der Benzosesquifulvalene; mit Tetracyanäthylen bilden sie leicht Bis-addukte; katalytisch werden sie glatt hydriert.

Bei der Umsetzung von Tropon mit Cyclopentadien-Natrium wurde neben einem Alkohol der wahrscheinlichen Konstitution III eine tiefrote Lösung erhalten, deren UV-Absorptionsspektrum mit dem des p-Methoxybenzyl-sesquifulvalens (IIb) gut übereinstimmte (λ_{max} 404, 291, 220 mμ). Die Lösung wurde bei der Zugabe von Tetracyanäthylen momentan entfärbt; dabei wurde u. a. ein Bis-addukt isoliert, dessen analytische Daten mit den für das Bis-addukt des Sesquifulvalens IV berechneten Werten übereinstimmen. Katalytische Hydrierung erbrachte Cyclopentyl-cycloheptan. Das Sesquifulvalen konnte bislang jedoch nicht rein gefaßt werden.



Erfolgos blieben bisher Bemühungen zur Herstellung von Cyclopropenyliden-cyclopentadienen; bei der Umsetzung von Cyclopentadien-natrium mit Diphenylcyclopropenium-perchlorat (zur Gewinnung der Vorstufe) wurde der Dreiring offensichtlich aufgespalten.

H. REMBOLD, München: Zum Pteridin-Stoffwechsel der Taufliege, *Drosophila melanogaster*.

Untersuchungen mit ¹⁴C-markiertem Biopterin zeigten bei der Honigbiene, daß dieser charakteristische Bestandteil des Weiselfutterfuttersaftes keinem merklichen Stoffwechsel unterliegt²⁰). Zur Klärung der Frage, wie weit sich diese Befunde auf andere In-

¹⁵) R. C. Cookson u. N. S. Wariyar, J. chem. Soc. [London] 1956, 2302.

¹⁶) R. B. Woodward u. E. G. Kovach, J. Amer. chem. Soc. 72, 1009 [1950].

¹⁷) W. Thoma u. R. Rinke, Liebigs Ann. Chem. 624, 30 [1959].

¹⁸) H. Prinzbach u. D. Seip, Angew. Chem. 73, 169 [1961].

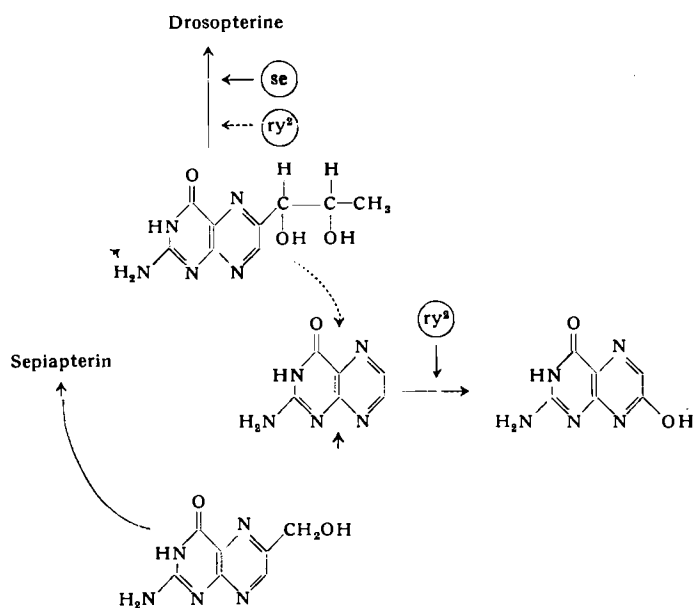
¹⁹) H. Prinzbach, ebenda 73, 169 [1961].

²⁰) H. Rembold, Angew. Chem. 72, 46 [1960].

sektionen übertragen lassen, wurde an *Drosophila*-Larven der Wildform (+), der *Sepia*-(se)- und der *Rosy*-(ry²)-Mutante 2-¹⁴C-markiertes Biopterin (I), 2-Amino-4-hydroxy-6-hydroxymethylpteridin (II) und 2-Amino-4-hydroxy-pteridin (III) verfüttert und die Verteilung der Radioaktivität bei den geschlüpften Tieren bestimmt.

Wie bei der Honigbiene läßt sich I auch bei *Drosophila* noch in den Imagines unverändert nachweisen. Ein deutlicher Übergang zu den Rotpigmenten (Drosopтерinen) erfolgt bei den +-Tieren, Sepiapterin als charakteristisches Pteridin der se-Mutante dagegen ist kein Folgeprodukt des Biopterin-Stoffwechsels. Der Abbau von I führt bei + und se zum Isoxanthopterin, bei ry² zum 2-Amino-4-hydroxy-pteridin. Die 6-Hydroxymethyl-Verbindung (II), deren Beteiligung am Folsäure-Stoffwechsel *Shiota*²¹) bei Mikroorganismen gezeigt hat, ist ein sehr reaktionsfähiges Zwischenprodukt bei der Biosynthese von Pteridinen, die am C-6 eine Seitenkette tragen. Die Radioaktivität findet sich bei den +-Tieren in den Drosopтерinen, bei se im Sepiapterin und bei ry² im Biopterin wieder. Stoffwechselendprodukt ist auch hier wieder 2-Amino-4-hydroxypteridin bei ry² und Isoxanthopterin bei den +- und se-Tieren. III wird von + und se quantitativ zu Isoxanthopterin oxidiert und bleibt bei ry² unverändert. Die beiden Stoffe sind also Endprodukte des Pteridin-Stoffwechsels.

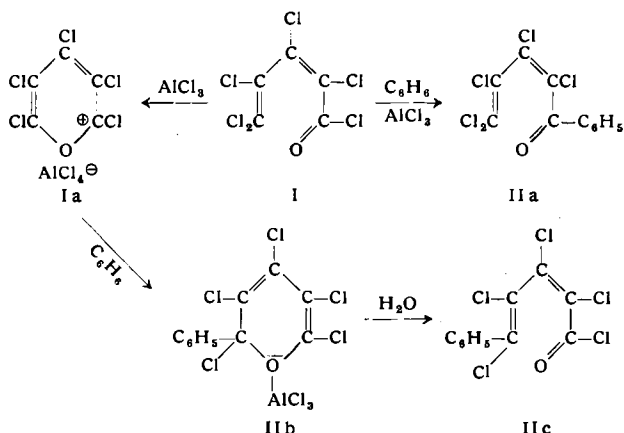
Diese Ergebnisse erlauben bei *Drosophila* die Aufstellung eines Stoffwechselschemas:



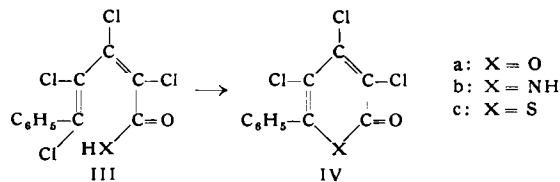
A. ROEDIG und G. MÄRKEL, Würzburg: Die Friedel-Crafts-Reaktion von Perchlorpentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid mit Benzol. (vorgetr. von G. Märkel).

Die Umsetzung von Perchlorpentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid (I) mit Benzol in Gegenwart äquivalenter Mengen AlCl₃ führt zu einer Verbindung II, die nicht die Reaktionen des zu erwartenden Ketons IIa, sondern des Säurechlorids IIc zeigt.

Bei alkalischer Hydrolyse von II entsteht die Säure IIIa, deren Struktur durch hydrierende Enthälogenisierung zu 8-Phenylvaleriansäure mit Raney-Ni/Al-Legierung bewiesen wurde. IIIa



²¹) T. Shiota, Arch. Biochem. Biophysics 80, 155 [1959].



läßt sich thermisch zum Pyron IVa dehydrohalogenieren, während das aus II mit Ammoniak erhaltliche Amid IIb unter den gleichen Bedingungen in das Pyridon IVb übergeht. Mit Na₂S in wäßriger Lösung bildet II direkt das Thiapyron IVc.

Die Rückbildung von II aus der Säure IIIa mit Thionylchlorid und aus dem Pyron IVa mit PCl₅ sowie die Cyclisierung von II zu 2.3.4-Trichlor-naphthoesäure-(1)-chlorid mit katalytischen Mengen PCl₅ beweisen, daß es sich bei II um das Tetrachlor-1-phenylpentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid (IIc) handelt.

Der unerwartete Verlauf der Friedel-Crafts-Reaktion läßt sich als elektrophile Substitution des Benzols durch ein primär aus I gebildetes Pyrylium-Kation Ia mit nachfolgender Ringöffnung der Zwischenstufe IIb verstehen. Eine primäre Bildung des Ketons IIa und nachfolgende Umlagerung desselben in IIc oder ein Gleichgewicht zwischen IIa \rightleftharpoons IIc sind nach den bisherigen Versuchsergebnissen wenig wahrscheinlich.

H. ROMEIS und W. STERZEL, Wesseling bei Köln und Frankfurt a. M.: Röntgenographische Untersuchungen der Rekristallisation verunreinigter Aluminiumpulver (vorgetr. von W. Sterzel).

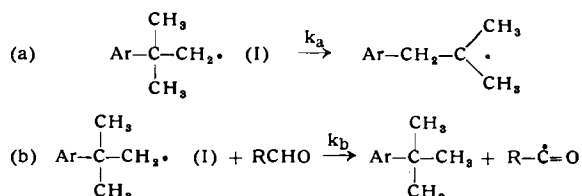
Unter bestimmten Bedingungen gemahlene Aluminiumpulver zeigen eine Verbreiterung der Röntgeninterferenzlinien an Debye-Scherrer-Aufnahmen, die auch beim Tempern auf höhere Temperaturen annähernd erhalten bleibt. Die Verbreiterung wurde quantitativ an Pulvern verschiedener Herstellung bestimmt und daraus die mittlere Größe der kohärenten Aluminiumbereiche (Primärkristallite) unterhalb 5000 Å sowie deren Gitterverzerrungen ermittelt. Durch Auswertungen von Rückstrahlungen konnte auch die mittlere Kristallitgröße oberhalb 5 µ erhalten werden.

Die reziproke Größe der Kohärenzbereiche ergab einen linearen Zusammenhang mit der Warmhärte der aus den Pulvern hergestellten Preßkörpern bei 400 °C. Die mittlere Größe der Primärkristallite liegt bei warmfesten Pulvern unterhalb 1200 Å und ist damit durchschnittlich kleiner als die der Subkörner von Gußaluminium nach der Kaltverformung.

Die Untersuchungen zeigten, daß der entscheidende Einfluß des Mahlprozesses auf die Rekristallisation durch die Bildung einer hochdispersen Oxydphase verursacht wird, die durch ihre Wechselwirkung mit Versetzungen und Subkorn Grenzen eine Rekristallisation bis zu Temperaturen in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes von Aluminium verhindern kann.

CH. RÜCHARDT, München: Wanderungsverhältnisse substituiertester Phenylreste bei der Decarbonylierung von β-Aryl-isovaleraldehyden.

Die in einer Radikalkette ablaufende, peroxydkatalysierte Decarbonylierung substituiertester β-Phenyl-isovaleraldehyde wurde zur Bestimmung relativer Wanderungsverhältnisse einer Radikallagerung herangezogen. Der von Winstein und Seubold²²) vorgeschlagene Mechanismus zeigt, daß primär gebildete β-Aryl-isobutyl-Radikale (I) der Konkurrenz zwischen Umlagerungsreaktion (a) und Kettenfortpflanzung (b) unterworfen sind.



Für das Konkurrenzsystem wurde die kinetische Gleichung

$$[\text{Isobutylbenzol}]_{\infty} = \frac{k_a}{k_b} \ln \frac{[\text{RCHO}]_0 + k_a/k_b}{k_a/k_b}$$

abgeleitet, aus der sich die Konkurrenzkonstante k_a/k_b durch gaschromatographische Produktanalyse ermitteln läßt. Für verschiedene substituierte Aldehyde sind die erhaltenen Konkurrenzkonstanten ein quantitatives Maß der Aryl-Wanderungsverhältnisse, da k_b unabhängig vom Substituenten konstant bleibt. Da der Umlagerungsschritt a einer intramolekularen radikalischen Substitution entspricht, sind die relativen Geschwindigkeitskonstan-

²²) S. Winstein u. F. H. Seubold, J. Amer. chem. Soc. 69, 2916 [1947]. F. H. Seubold, ebenda 75, 2532 [1953].

ten der Arylwanderung mit Geschwindigkeitskonstanten intermolekularer radikalischer Substitutionen vergleichbar. Im Gegensatz zur Phenylierung, aber im Einklang mit den wenigen für die Methylierung²³⁾ bekannten Daten, wird der Einfluß der Substituenten bevorzugt durch deren polaren Effekt bestimmt. Als Erklärung wird die Beteiligung polarer Grenzstrukturen am Übergangszustand angenommen²⁴⁾.

J. SAUER, München: *Kinetische Untersuchungen der Diels-Alder-Reaktion*.

Als Beitrag zur Klärung des Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion wurden kinetische Messungen unternommen. Die Reaktion ließ sich in wasserfreiem Dioxan leicht UV-spektroskopisch verfolgen. k_2 -Werte waren meist besser als $\pm 3\%$ reproduzierbar.

Gegenüber Cyclopentadien wurde bei 20 °C folgende Reaktivitätskala gefunden (in Klammern relative Geschwindigkeitskonstanten):

Tetracyanäthylen ($\sim 370\,000\,000$)
trans-Bis-(phenylsulfonyl)-äthylen (98500)
N-Phenyl-maleinimid (61500)
Maleinsäureanhydrid (48100)
N-Methyl-maleinimid (34500)
trans-Diacetyl-äthylen (25800)
trans-Benzoyl-phenylsulfonyl-äthylen (24100)
trans-p,p'-Dichlor-dibenzoyl-äthylen (21700)
Maleinimid (~ 13800)
trans-Dibenzoyl-äthylen (11900)
cis-Bis-(phenylsulfonyl)-äthylen (1640)
Maleinsäuredinitril (747)
Fumarsäuredinitril (703)
Fumarsäuredimethylester (640)
Acetylcyclopentadien-2,3-dione (330)
Cyclopenten-(2)-dion-(1,4) (162)
cis-Dibenzoyl-äthylen (58)
Acrylnitril ($\sim 8,1$)
Maleinsäuredimethylester (5,5)
Cyclopentadien ($\equiv 1,00$; Dimerisierung des Cyclopentadiens)

Die Reihe relativer Aktivierungsstärke der verschiedenen Liganden X in trans-Dienophilen $X-CH=CH-X$ ergab sich gegenüber Cyclopentadien bei 20 °C zu (in Klammern relative Geschwindigkeitskonstanten):

$X = C_6H_5SO_2-$ (154)
 C_6H_5CO- (18,6)
 CH_3CO- (4,03)
NC- (1,10)
 H_3COOC- ($\equiv 1,00$)

Sowohl cyclische Diene (Cyclopentadien) wie auch offenkettige (2,3-Dimethyl-butadien) reagieren mit den trans-Verbindungen von cis/trans-isomeren Dienophilenpaaren wesentlich rascher. Die cis-Isomeren addieren sich an die Diene um den Faktor 45 bis 630 langsamer. cis/trans-isomere Nitrile (z. B. Fumar- und Maleinsäuredinitril) reagieren gleich schnell. Derartige cis/trans-Verhältnisse waren bislang bei Additionen an Doppelbindungssysteme noch nicht beobachtet worden.

Die für die Umsetzungen mit Cyclopentadien und 2,3-Dimethyl-butadien gemessenen Aktivierungsparameter weisen die bei ähnlichen Diels-Alder-Reaktionen gefundenen niedrigen Aktivierungsenergien und extrem niedrigen Werte für log A auf. Die Ergebnisse lassen sich mit einem Mehrzentrenprozeß vereinbaren.

In der Anthracen-Reihe fanden sich unerwartet große Substituenteneinflüsse 9,10-ständiger Liganden. Bei 130 °C erhielt man gegenüber Maleinsäureanhydrid folgende Reihe fallender Reaktivität: 9,10-Dimethyl- > 9,10-Diäthyl- > 9-Methyl- > 9-Äthyl- > 9-Methoxyanthracen > Anthracen > 9-Chlor- \sim 9,10-Dimethoxy- > 9-Brom- > 9-Phenyl- > 9,10-Dichlor- > 9-Nitro- \sim 9-Cyanoanthracen.

9,10-Dimethyl- und 9-Cyano-anthracen zeigen Extremwerte für k_2 von 32800:1 (bei 130 °C) und $E_A = 10,9$ bzw. 19,2 kcal/Mol. Die Einflüsse des 9- und 10-ständigen Substituenten erwiesen sich als additiv. Substituenten in Stellung 2 des Anthracen-Skeletts haben nur geringen Einfluß.

H. L. SCHLÄFER, Frankfurt am Main: *Kinetik und Mechanismus der trans-cis-Umlagerung des Diozalato-diaquo-chrom(III)-Komplexions in saurer Lösung*.

Die Umlagerung von trans-[Cr ox₂(H₂O)₂]⁺ zum cis-Isomeren im pH-Bereich von 0 bis 3 wurde spektralphotometrisch in Lösungen verschiedener Ionenstärke sowie verschiedenen Neutralsalz-Zusätzen untersucht. Das Zeitgesetz, das sich aus der Analyse

²³⁾ W. J. Heilmann, A. Rembaum u. M. Szwarc, J. chem. Soc. [London] 1957, 1127.

²⁴⁾ G. A. Russel, J. org. Chemistry 23, 1407 [1958].

der kinetischen Daten für die Isomerisierungsreaktion ergibt, hat die Form

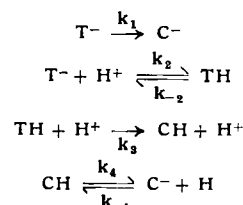
$$-\frac{d[T^-]}{dt} = (k' + k''[H^+]^2) [T^-]$$

wenn [T⁻] die Konzentration des trans-Isomeren bedeutet. Man findet für

$$k' = 8,1 \cdot 10^{11} e^{-20600/RT} \quad [\text{sec}^{-1}]; \Delta S^*(k') = -4 \text{ cal/Grad}$$

$$k'' = 1,1 \cdot 10^{13} e^{-21100/RT} \quad [\text{sec}^{-1}]; \Delta S^*(k'') = 1 \text{ cal/Grad}$$

Das empirische Zeitgesetz kann unter besonderen Bedingungen erhalten werden, wenn man folgenden Mechanismus annimmt



Neben der direkten Umlagerung der trans-Form in die cis-Form, C⁻, verläuft die Isomerisierung über die protonierte trans-Form, TH, die in einem weiteren geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zur protonierten cis-Form, CH, umgelagert wird, die mit C⁻ und H⁺ im Gleichgewicht steht. Bei Gültigkeit der Stationaritätsbedingung $d[TH]/dt = 0$ findet man als Zeitgesetz

$$-\frac{d[T^-]}{dt} = \left(k_1 + \frac{k_3 k_5 [H^+]^2}{k_2 + k_4 [H^+]} \right) [T^-]$$

das bei geeigneten Werten von k_2 und $k_3[H^+]$ näherungsweise durch das empirische Zeitgesetz dargestellt werden kann.

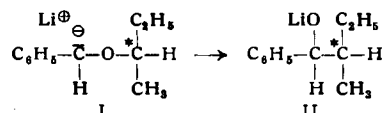
E. D. SCHMID, Freiburg i. Br.: *IR-Untersuchungen an Benzol-Derivaten über die Wechselwirkung zwischen Substituenten und Benzolring*.

Von zahlreichen mono- und disubstituierten Benzol-Derivaten wurde die Intensität der C-H-Valenzschwingungen und der C-H-Deformationsschwingungen bestimmt²⁵⁾. Aus der Diskussion einer empirischen Korrelation der Meßergebnisse mit der Hammett-Konstanten σ_{para} und dem Induktivparameter σ_I kann gefolgert werden, daß die Bindungsmomente der σ -C-H-Bindungen des Benzolrings von Derivat zu Derivat variieren. Diese Variation wird überwiegend nur durch den Induktionseffekt des Substituenten verursacht und ist weitgehend unabhängig vom Resonanzpolareffekt. Dies ist gleichbedeutend damit, daß die durch den Resonanzpolareffekt der Substituenten bedingte Änderung der π -Elektronendichte keinen nennenswerten Einfluß auf das Bindungsmoment der σ -C-H-Bindung ausübt.

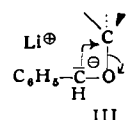
Damit ist gezeigt, daß aus den Intensitäten der im Benzolring lokalisierten Schwingungen detaillierte Informationen über die Wechselwirkungen zwischen Substituenten und Benzolring gewonnen werden können.

U. SCHÖLLKOPF und D. WALTER, Heidelberg: *Vollzieht sich die Umlagerung metallierter Äther (Wittig-Umlagerung) intra- oder intermolekular?*

Nach früheren Untersuchungen²⁶⁾ geht bei der Isomerisation des optisch aktiven Lithium-benzyl-sec. butyl-äthers (I) zum Lithiumsalz des Phenyl-sec. butyl-carbinols (II) die Aktivität weitgehend verloren. In Tetrahydrofuran/Äther bei -70 bis -35 °C



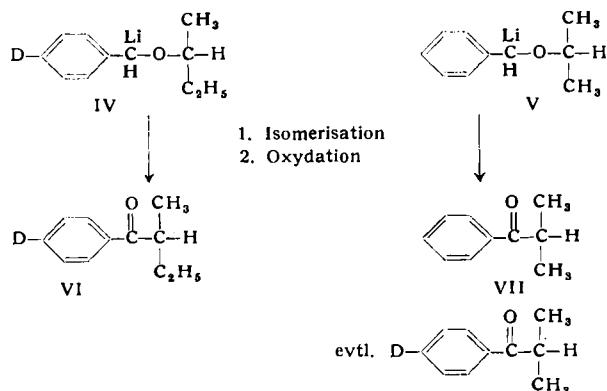
beträgt die Racemisierung rund 82 %. Die restliche Aktivität bleibt im Sinne einer Retention der Konfiguration erhalten. Damit stellt sich die Frage, ob für diese Umlagerung nicht zwei Reaktionswege zur Verfügung stehen: ein intramolekularer, der sich als S_Ni-Substitution gemäß III vollziehen könnte und zu einem Produkt mit erhaltener Konfiguration führen würde, und ein energetisch günstigerer intermolekularer, der für die Racemisierung verantwortlich wäre. Beim letzteren würde die Sauerstoff-Alkyl-Bindung zunächst homolytisch oder heterolytisch auf-



²⁵⁾ E. D. Schmid u. J. Bellanato, Z. Elektrochem. 65, 362 [1961]; E. D. Schmid u. B. Starck, unveröffentl.

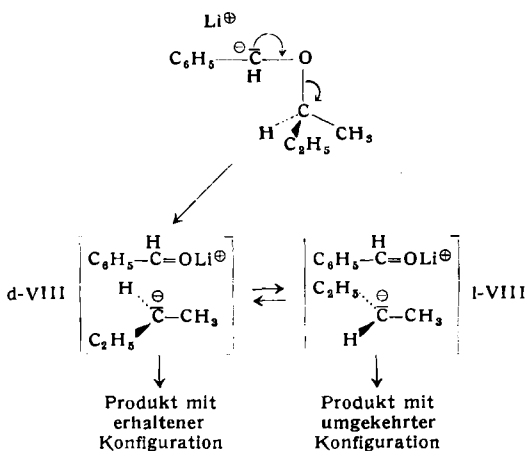
²⁶⁾ U. Schöllkopf, Angew. Chem. 72, 570 [1960].

brechen, wobei zwei Bruchstücke entstünden, die frei beweglich wären und intermolekular rekombinierten.



Zur Prüfung wurden „Kreuzungsversuche“ mit Lithium-(p-²H)-benzyl-sec.butyl-äther (IV) und Lithium-benzyl-isopropyl-äther (V) angestellt. Die enge Verwandtschaft der beiden Partner garantiert den gleichen Umwandlungsschemismus. Eine kinetische Messung ergab für IV und V vergleichbare Umlagerungsgeschwindigkeiten. Nach der Umlagerung wurde das Gemisch der Carbinole oxydiert, VII und VI gaschromatographisch getrennt und VII auf seinen Deuteriumgehalt analysiert²⁷. In VII fand sich ein Deuteriumgehalt, der auf rund 7% intermolekularen Ablauf der Umlagerung hinwies.

Der weitaus größte Teil der Aktivität geht somit auf einem intramolekularen Reaktionsweg verloren. Für diesen wird der nachstehende Chemismus mit einem Ionenpaar d-VIII und l-VIII als Zwischenstufe vorgeschlagen:



Das Ausmaß der Racemisierung geht zurück, wenn man Wasserstoff im wandernden Rest durch Phenyl ersetzt.

G. N. SCHRAUZER und S. EICHLER, München: Zum Mechanismus der Cyclooctatetraen-Synthese nach W. Reppe.

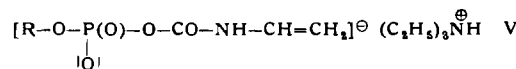
Als Katalysatoren der Synthese des Cyclooctatetraens (I) nach Reppe eignen sich im allgemeinen nur Ni(II)-Komplexe mit schwachem Ligandenfeld, da nur diese hinreichend schnell Liganden-Austauschreaktionen eingehen. Durch Verwendung von Ni(II)-bis-N-alkyl-salicylaldehyden als Katalysatoren konnte gezeigt werden, daß die Ausbeute an I empfindlich von der Basizität der Komplexliganden abhängt. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist die Lösung koordinativer Nickel-Ligand-Bindungen im Katalysatormolekül, da die Ausbeute an I proportional der Liganden-Austauschgeschwindigkeit bei der Reaktion von Bis-N-alkyl-salicylaldehyd-Ni(II)-Komplexen mit Dimethylglyoxim verläuft. Der Ringschluß der Acetylen-Moleküle erfolgt ohne faßbare Zwischenstufen innerhalb eines labilen Ni(II)-Acetylen-Komplexes, in dem vier Acetylen-Moleküle zum Aufbau des Achtrings sterisch günstig angeordnet sind. Diese Vorstellung wird durch Inhibitionsversuche erhärtet. So werden die Katalysatoren bereits durch geringe Zusätze von o-Phenanthrolin vergiftet, da dieses zwei cis-Positionen im aktiven Komplex blockiert. Triphenylphosphin inhibiert die Bildung von I zwar vollständig, jedoch entsteht jetzt in guten Ausbeuten Benzol,

²⁷) V. Thornton u. F. E. Condon, *Analyt. Chemistry* 22, 690 [1950]; J. Gaunt, *Analyst* 79, 580 [1954]; vgl. ferner The Perkin Elmer Instrument News 4, 1 [1952].

da nur eine Koordinationsstelle im oktaedrisch konfigurierten Übergangszustand durch das Inhibitormolekül besetzt wird und daher nurmehr höchstens drei Acetylen-Moleküle angelagert werden können.

ROLF C. SCHULZ und HEINRICH HARTMANN, Mainz: Synthesen mit Vinylisocyanat.

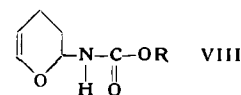
Vinylisocyanat $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (I) kann durch thermischen Abbau des aus Acrylsäurechlorid mit Natriumazid hergestellten Acrylsäureazids in guter Ausbeute dargestellt werden²⁸. I bildet mit Alkoholen, Phenolen, prim. und sek. Aminen die entspr. N-Vinylcarbamate $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{OR}$ (II) bzw. N-Vinylharnstoff-Derivate $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NR}_1\text{R}_2$ (III). Die meisten dieser Verbindungen sind radikalisch polymerisierbar. Die Reaktion ist auch analytisch brauchbar. Bei der Reaktion von I mit Grignard-Verbindungen entstehen N-Vinyl-carbonsäureamide $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (IV). Die Triäthylammoniumsalze von Monoaryl-phosphorsäureestern bilden mit I Carbamoylphosphate



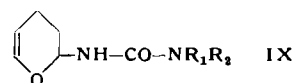
(V). Diese reagieren mit Aminen wie das Vinylisocyanat selbst unter Bildung von N-Vinylharnstoff-Derivaten (III). Die Umsetzung von I mit flüssiger Blausäure bei 0°C führt nicht zu dem erwarteten 1:1-Additionsprodukt, sondern zu 1,3-Divinyl-parabansäure-4-imid (VI), das durch saure Hydrolyse leicht in 1,3-Divinyl-parabansäure (VII) übergeht. Acetonbisulfit reagiert mit I zu



einem Bisulfit-Vinylisocyanat-Addukt. Dieses ist im Gegensatz zu I in Wasser unverändert löslich, besitzt aber gegenüber Aminen noch die gleiche Reaktionsfähigkeit wie I. Versuche, I als Philodien bei Dien-Synthesen einzusetzen, führten nicht zum Erfolg. Dagegen reagieren N-Vinylcarbamate (II) bei etwa 120°C mit



Acrolein unter Bildung von 2,3-Dihydropyran-2-carbaminsäure-estern (VIII). Mit III reagiert Acrolein schon bei Zimmertemperatur unter Bildung der Dihydropyran-yl-Harnstoffe (IX). Aus VIII



und IX entsteht im sauren Medium Glutardialdehyd. Mit Methylvinylketon als Dien bilden sich die entspr. 6-Methyl-dihydropyran-yl-Verbindungen.

HERMANN SCHWARZ, Karlsruhe: Über Chromate(V) der Seltenen Erden (SE) mit Zirkon- bzw. Huttonit-Struktur.

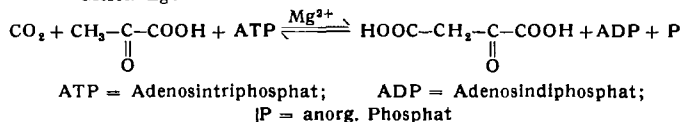
Thermogravimetrische Untersuchungen ergaben die ersten Hinweise auf die Existenz von SE-Chromaten(V). Die Reindarstellung sämtlicher Chromate(V) der Seltenen Erden, (SE)CrO₄, gelang schließlich auf verschiedenen Wegen. Die magnetochemische Untersuchung von LaCrO₄ und YCrO₄ (W. Klemm, Münster) bestätigte die Wertigkeit 5 für Chrom. Nach Ausweis der Röntgenpulverdiagramme besitzen diese Verbindungen in Abhängigkeit von der Größe des SE³⁺-Ions entweder Huttonit (ThSiO₄)- oder Zirkon (ZrSiO₄)-Struktur. Der Übergang Huttonit-Zirkon-Struktur hängt bei Verbindungen vom Typ ABO₄ bei gegebenem Ion B offensichtlich nur von der Größe des A-Ions ab. So erfolgt er in der Reihe der Chromate(V) beim Nd, bei den entsprechenden Vanadaten schon beim Ce, bei den Arsenaten beim Sm und bei den Phosphaten beim Tb. Nur im Falle des TbPO₄ gelang die Darstellung beider Strukturtypen. Der Verlauf der genau ermittelten Gitterkonstanten und des Elementarzellvolumens der Phosphate, Arsenate, Vanadate und Chromate(V) der SE mit Zirkonstruktur ergibt in der Reihe der SE keine Unstetigkeit, sondern im wesentlichen einen linearen Abfall. Dies steht im Einklang mit neueren Untersuchungen an anderen Verbindungen der Seltenen Erden,

²⁸) R. Hart, *Bull. Soc. chim. belges* 65, 291 [1956]; *Chem. Zbl.* 1958, 10030.

jedoch im Gegensatz zum Gang der bisher in der Literatur angegebenen Radien der dreiwertigen SE-Ionen und Angaben über verschiedene Verbindungen der Seltenen Erden, nach denen beim Gd eine Unstetigkeit vorhanden sein soll. Der Vergleich der Molvolumina von Phosphaten, Arsenaten, Vanadaten und Chromaten mit jeweils gleichem SE-Ion erlaubt die Abschätzung der Ionenradien von V^{5+} und Cr^{6+} für die Koordinationszahl 4.

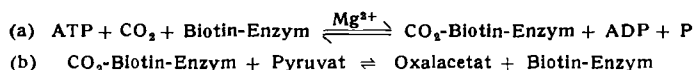
W. SEUBERT, München: *Reinigung und Wirkungsweise der Pyruvatcarboxylase aus Pseudomonas citronellolis*.

Pyruvatcarboxylase katalysiert die Mg^{2+} -abhängige Carboxylierung der Brenztraubensäure zu Oxallessigsäure nach folgender Gleichung:



Durch wiederholte Fraktionierung von Extrakten aus *Ps. citronellolis* mit Ammoniumsulfat und anschließende Chromatographie der rohen Enzympräparate an Diäthylamino-äthylcellulose konnte Pyruvat-carboxylase 500-fach angereichert werden. Das gereinigte Enzym katalysiert die Bildung von 7,2 μ Molen Oxallessigsäure/min-mg Protein. Im Gegensatz zu tierischer Pyruvat-carboxylase²⁹⁾ ist Acetyl-CoA bei der Katalyse obiger Reaktion mit dem Enzym bakteriellen Ursprungs nicht eingeschaltet.

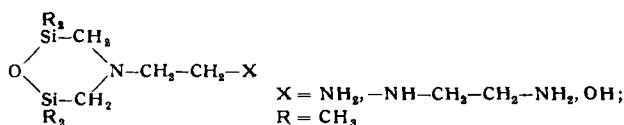
Der Mechanismus der Carboxylierung läßt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



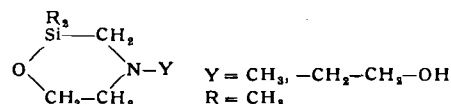
Teilreaktion (a) ließ sich durch den Einbau von radioaktivem Phosphat in ATP unterbauen. Der Austausch von ^{32}P -Phosphat mit ATP erfolgt nur in Anwesenheit sämtlicher in Gl. (a) aufgeführten Reaktionspartner. Der Austausch von ^{14}C -markiertem Pyruvat mit unmarkiertem Oxalacetat wird dagegen durch das Enzym allein katalysiert (Teilreaktion b). Die Beteiligung von Biotin als Wirkungsgruppe des Enzyms ließ sich durch Hemmung beider Teilreaktionen mit Avidin nachweisen. Diese Befunde sprechen erneut für die Existenz eines CO_2 -Biotin-Enzyms als „aktives CO_2 “, wie es Lynen beim Studium der aus Bakterien isolierten Methylcrotonyl-carboxylase³⁰⁾ beschrieb.

W. SIMMLER, W. MEISE und H. WALZ, Leverkusen: *Die Konstitution von funktionellen Si, O, N-Heterocyclen* (vorgetr. von W. Simmler).

Durch Umsetzung des symmetrischen Bis-brommethyl-tetramethyl-disiloxans mit mehrfunktionellen primären Aminen³¹⁾ wie Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Hydroxyäthylamin entstehen 2.2.6.6-Tetramethyl-2.6-disila-morpholine, welche am Stickstoff funktionell substituiert sind:



Die analoge Umsetzung mit hydroxyfunktionellen sekundären Aminen (Diäthanolamin, N-Methyläthanolamin) führt nicht zu offenen Disiloxanen, sondern unter Spaltung der Siloxan-Bindung zu 2.2-Dimethyl-2-sila-morpholin:



Daneben entstehen in beiden Fällen durch Dimerisierung der Si-O-Si- bzw. Si-O-C-Bindung, durch Reaktion der β -Hydroxy-äthyl-Gruppen mit der Siloxan-Bindung und durch Spaltung der Si-C-N-Bindung 12- und 16-gliedrige Ringe.

Die Konstitution wurde durch chemische Auf- und Abbaureaktionen, IR- und NMR-Spektren nachgewiesen. In den 2.6-Disila-morpholin ist die antisymmetrische Si-O-Si-Valenzschwingung von dem für Siloxane gültigen Mittelwert von 9,5 μ auf 10,15 μ verschoben, woraus ein Valenzwinkel Si-O-Si von 110–115° errechnet wurde.

²⁹⁾ M. F. Utter u. D. B. Keech, J. biol. Chemistry 235, 17 [1960].

³⁰⁾ F. Lynen, J. Knappe, E. Lorch, G. Jüttling u. E. Ringelmann, Angew. Chem. 71, 481 [1959].

³¹⁾ W. Simmler, Chem. Ber. 94, 1585 [1961].

H. SIMON und J. STEFFENS, München: *Verfahren zur Degradation von Pentosen und Hexosen zur Ermittlung der ^{14}C - und 3H -Verteilung*.

Aus den Zuckern werden über die Osazone die N-Phenyl-osotriazole dargestellt. Im Falle der Pentosen können diese direkt mit Perjodat zu Formaldehyd, Ameisensäure und N-Phenyl-osotriazolaldehyd gespalten werden. Der N-Phenyl-osotriazolaldehyd wird zur Säure oxydiert und diese mit Natriumamalgam zu Blausäure und N-Phenylhydrazino-essigsäure gespalten. Diese wird decarboxyliert.

Zum Abbau der Hexose wird ein Teil des N-Phenyl-osotriazols benzyliert und anschließend mit Perjodat gespalten. Der N-Phenyl-osotriazolaldehyd wird, wie bei den Pentosen beschrieben, weiter abgebaut. Die Ameisensäure entspricht C-4, ist jedoch zu 5% mit C-5 verunreinigt. Der entstehende Glykolaldehyd-benzylester wird oxydiert und verseift. Die Glykolsäure wird mit Ce^{4+} zu Kohlendioxyd (C-5) und Ameisensäure (C-6) oxydiert. Die Perjodatspaltung von N-Phenyl-osotriazol liefert C-4+5 als Ameisensäure. Durch Abzug der Radioaktivität von C-5 läßt sich ebenfalls C-4 erhalten. Außerdem fällt C-6 als Formaldehyd an, so daß von der Glykolsäure nur die Carboxylgruppe zu bestimmen ist.

Die einzelnen Abbaureaktionen wurden soweit wie möglich mit positionsmarkierten Zuckern und Zwischenprodukten des Abbaus kontrolliert. Mit den Verfahren ist es erstmalig möglich, jede unverzweigte Pentose oder Hexose zu degradieren. Die Methode kann mit geringer Variation auch zum Abbau 3H -markierter oder ^{14}C , 3H -doppelmarkierter Kohlehydrate verwendet werden.

Hj. SINN, München: „Nucleophile“ Bromierung von Acetylenen³²⁾.

Die Untersuchung der Brom-Addition an Stilben, Tolan, p,p'-Dinitrostilben und p,p'-Dinitrotolan wurde in Brombenzol als Lösungsmittel fortgesetzt. Die Reaktionen wurden bis zu 90-proz. Umsätzen verfolgt. Bei genügend sauberem System (Reinigung der Komponenten durch Vorreaktion mit unterschüssigem Reagens) wurden über den gesamten Umsatzbereich einheitliche dritte Ordnungen erhalten. Abstopfung erfolgte mit Eisessig-Hydrazin in homogener Phase, Analyse durch potentiometrische Titration. Im Temperaturbereich 10–30°C werden die Reaktionen beschrieben durch

$$\frac{dc}{dt} = k_x [Br_2]^2 [x] \quad x = \text{Olefin oder Acetylen}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten ergaben sich (in $\text{mMol}^{-2} \text{l}^{-2} \text{min}^{-1}$) zu

$$k_{\text{Stilben}} = (155 \pm 7) \cdot 10^{-6}$$

$$k_{\text{Tolan}} = (7 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$$

$$k_{4,4'\text{-Dinitrostilben}} = (2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$$

$$k_{4,4'\text{-Dinitrotolan}} = (100 \pm 20) \cdot 10^{-6}$$

Beim Übergang von Stilben zu Dinitrostilben steigt die Aktivierungsenergie an, während sie beim Übergang von Tolan zu Dinitrotolan fällt.

Es ist damit sichergestellt, daß sich eine symmetrische Substitution in Bezug auf die Geschwindigkeit der Brom-Addition an einem Acetylen-System genau umgekehrt auswirkt wie an einem Äthylensystem. Dies ist mit der Annahme eines „elektrophilen“ Primärschrittes am „en“- und eines „nucleophilen“ Primärschrittes am „in“-System in Einklang³³⁾.

W. STROHMEIER, Würzburg: *Reaktionsmechanismus und Kinetik der Austauschreaktion von Benzol- ^{14}C mit Benzolchromtricarbonyl*.

Die Reaktionsgeschwindigkeit v des Austausches von Benzol- ^{14}C mit dem Benzol des Benzolchromtricarbonyls läßt sich in Heptan als Lösungsmittel über einen großen Konzentrationsbereich durch Gl. (1) darstellen, wobei k'_2 wesentlich kleiner als k_2 ist.

$$(1) \quad v = k_1 [C_6H_5Cr(CO)_3]^2 + k'_2 [C_6H_5Cr(CO)_3] [C_6H_6]$$

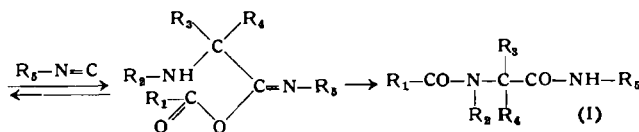
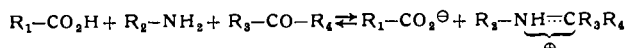
Der Austausch erfolgt somit nach zwei Mechanismen, offenbar in einer Mehrzentrenreaktion. Die Aktivierungsenergien der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind $\Delta E_A = 29,9$ und $\Delta E'_A = 25,3$ kcal/Mol. Die Aktivierungsentropie berechnen sich zu $\Delta S_A = -4$ und $\Delta S'_A = -20$ cal/grad-Mol.

³²⁾ Hj. Sinn, Angew. Chem. 69, 754 [1957].

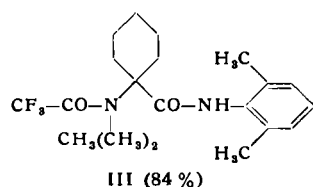
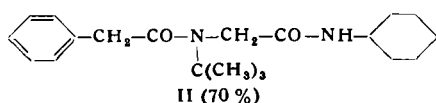
³³⁾ Hj. Sinn, Z. Elektrochem. 61, 989 [1957]; F. Bohlmann, Hj. Sinn, J. Politt u. E. Inhoffen, Chem. Ber. 89, 1281 [1956].

I. UGI, F. BODESHEIM, K. OFFERMANN, C. STEINBRÜCKNER und E. WISCHÖFER, München: *Einstufige Synthesen von α -Acylamino-carbonsäureamiden* (vorgelegt von I. Ugi).

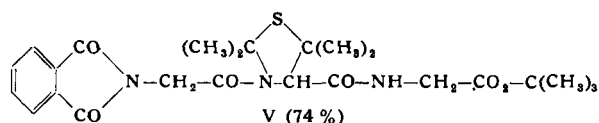
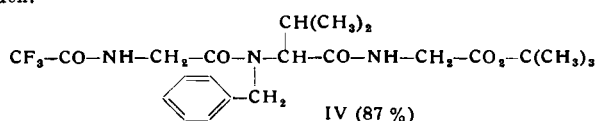
Die mit intramolekularer Acylwanderung gekoppelte α -Aminoalkylierung von Isonitrilen und Carbonsäuren ermöglicht einstufige Synthesen von α -Acylamino-carbonsäureamiden (I).



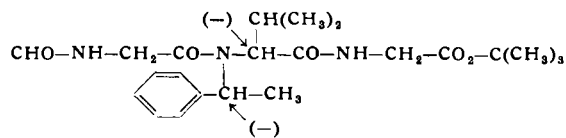
Neben einfachen α -Acylamino-carbonsäureamiden wie II (aus Phenyllessigsäure, Formaldehyd-tert.-butylimid und Cyclohexylisocyanid) und III (aus Trifluoressigsäure, n-Butylamin, Cyclohexanon und 2,6-Dimethyl-phenylisocyanid) können so auch



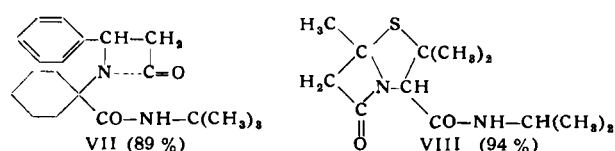
Oligopeptid-Derivate wie IV (aus Trifluoracetyl-glycin, Benzylamin, Isobutyraldehyd und Isocyanessigsäure-tert.-butylester, der, wie auch andere α -Isocyanocarbonsäure-Derivate, durch Wasserabspaltung aus der entsprechenden Formylamino-Verbindung erhalten werden kann; als wasserabspaltendes Mittel bewährt sich hierbei Phosgen in Kombination mit Triäthylamin besser als die anderen bei Isonitril-Synthesen gebräuchlichen Wasserabspaltungsmittel) und V (aus Phthalylglycin, 2,2,5,5-Tetramethyl- Δ^3 -thiazolin und Isocyanessigsäure-tert.-butylester) aufgebaut werden.



Die Synthese von VI (aus Formylglycin, (-)- α -Phenyläthylamin, Isobutyraldehyd und Isocyanessigsäure-tert.-butylester) kann als positiv verlaufener Vorversuch für asymmetrisch induzierte Synthesen optisch aktiver Peptid-Derivate gewertet werden.



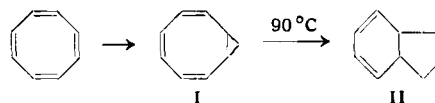
Auch β -Lactame können aufgebaut werden. VII erhält man aus β -Phenyl- β -alanin, Cyclohexanon und tert.-Butylisocyanid, VIII aus 2,5,5-Trimethyl- Δ^3 -thiazolinyl-(2)-essigsäure und Isopropylisocyanid.



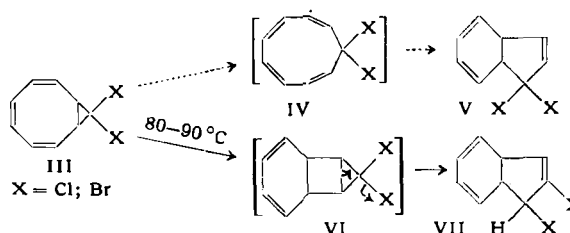
Die mit Acylwanderung gekoppelte α -Aminoalkylierung von Isonitrilen und Carbonsäuren stellt eine Variante des allgemeinen Prinzips der mit Umlagerungen gekoppelten α -Addition von Immonium-Ionen und Anionen an Isonitrile dar.

E. VOGEL, Karlsruhe: *Addition von Carbenen an Cyclooctatetraen*.

Die valenzisomere Beziehung zwischen dem Norcaradien- und dem Cycloheptatrien-System war der Anlaß, das zum Norcaradien vinyloge Bicyclo[6.1.0]nonatrien-(2.4.6) (I) sowie einige seiner Derivate zu synthetisieren und diese Verbindungen auf ihr thermisches Verhalten zu prüfen. Für die Gewinnung von I erwies sich die Reaktion von Cyclooctatetraen mit Methylenjodid und Zink-Kupfer³⁴⁾ als besonders geeignet. I ist wie erwartet thermolabil und lagert sich bereits bei 90 °C (ohne Katalysator) in Bicyclo[4.3.0]nonatrien-(2.4.7) (II)³⁵⁾ um.



Bei der Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Chloroform bzw. Bromoform und Kalium-tert.-butylat³⁶⁾ wurden in guter Ausbeute die Dihalogen-carben-Addukte III erhalten. (Die Strukturen von I und III sind durch chemische Umwandlungen sowie vor allem durch die magnetischen Kernresonanzspektren gesichert). Bemerkenswerterweise zeigen die Halogen-Atome in III keine solvolytische Reaktivität.



Ähnlich dem Kohlenwasserstoff I stellen die Addukte III sehr labile Substanzen dar, die sich bei 80–90 °C nahezu quantitativ in einheitliche Isomere umlagern. Für die Umlagerungsprodukte konnte die Struktur VII bewiesen werden, wobei jedoch die Konfiguration des allylständigen Halogens noch offen bleibt. Die Position der Halogenatome in VII schließt die Möglichkeit aus, daß bei der Umlagerung von III Cyclononatrien (IV) als Zwischenprodukte auftreten. Sehr wahrscheinlich ist die Bildung von VII auf eine Valenzisomerisierung von III zu dem tricyclischen Isomeren VI zurückzuführen; für VI ist auf Grund von Modellversuchen vorauszusehen, daß es sich spontan in VII umlagert.

ADOLF WAGNER, Stuttgart: *Heterocyclen mit endocyclischer S-N-Doppelbindung*.

S-substituierte 2-Mercapto-5-nitrobenzolsulfonamide können an Stelle von Brom und Alkali auch in sehr guter Ausbeute mit Chloramin T zu den 1-substituierten 5-Nitro-1H-1,3,2-benzodithiazol-3,3-dioxyden cyclisiert werden. Mit Wasserstoffperoxyd oder Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel tritt kein Ringschluß ein, vielmehr werden die entsprechenden Sulfoxyde und Sulfone gebildet. Die 1-substituierten 5-Nitro-1H-1,3,2-benzodithiazol-3,3-dioxyde lassen sich mit Wasserstoff und deaktiviertem Raney-Nickel zu den 1-substituierten 5-Amino-1H-1,3,2-benzodithiazol-3,3-dioxyden reduzieren. Mit aktivem Raney-Nickel werden dagegen die S-substituierten 2-Mercapto-5-aminobenzolsulfonamide erhalten.

Aus S-substituierten o-Mercapto-benzylsulfonamiden werden durch cyclisierende Oxydation die 1-substituierten 1H,4H-1,3,2-Benzodithiazin-3,3-dioxyde gebildet.

Aus S-substituierten o-Mercaptobenzamiden können in absol. Alkohol mit Brom und Alkoholat die 1-substituierten 1H-1,2-Benzisothiazol-3-one dargestellt werden. Mit diesen Verbindungen sind nun Derivate von allen drei tautomeren Formen des 1,2-Benzisothiazol-3-ons bekannt.

Werden β -Alkyl- (bzw. Aryl-)mercaptopropionamide in absol. Methanol mit Brom und Alkoholat umgesetzt, so unterliegen sie nicht dem Hofmannschen Säureamidabbau, sie werden vielmehr zu den 1-substituierten 4,5-Dihydro-1H-1,2-isothiazol-3-onen cyclisiert. β -Alkyl- (bzw. Aryl-)mercapto-propionazide zerfallen dagegen beim Erwärmen unter Bildung der entsprechenden Isocyanate.

³⁴⁾ H. E. Simmons u. R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 80, 5323 [1958]; 81, 4256 [1959].

³⁵⁾ K. Alder u. F. H. Flock, Chem. Ber. 87, 1916 [1954].

³⁶⁾ W. v. E. Doering u. A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 [1954].

W. WALISCH, Saarbrücken: Eine Ultramikroschnellmethode zur gleichzeitigen Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer Verbindungen.

Das die Probe enthaltende Platin-Schiffchen wird magnetisch in die heiße Zone des Verbrennungsrohres eingeschoben. Die Verbrennungs- und Zersetzungsprodukte werden zur Vervollständigung der Verbrennung von dem als Treibgas dienenden Helium-Sauerstoff-Gemisch über Kupferoxyd von ca. 900 °C geleitet. In einem hinter dem Verbrennungsrohr angebrachten Reduktionsrohr werden eventuell entstandene Stickoxyde von aktiviertem Kupfer zu Stickstoff reduziert und der überschüssige Sauerstoff durch Bildung von Kupferoxyd zurückgehalten. Nach dem Passieren eines kleinen, aufheizbaren Silicagel-Rohres, welches das entstandene Wasser zurückhält, strömt das Helium-Kohlendioxid-Stickstoff-Gemisch durch eine Zelle eines symmetrischen Katharometers. Die auftretende Brückenspannung wird von einem Kompensationsintegrator integriert, so daß eine dem (C+N)-Gehalt proportionale Größe am Integratorzählwerk abgelesen werden kann. Nach Durchlaufen eines Puffer- und eines Kohlendioxid-Absorptionsrohres tritt der Stickstoff in die zweite Katharometerzelle ein und ruft dort eine dem Stickstoffgehalt proportionale Integratorumdrehung hervor. Jetzt wird das Wasser durch Aufheizen der Silicagelsäule angetrieben und auf gleiche Weise vom Integrator angezeigt.

Die Dauer einer Analyse beträgt ca. 13 min. Z. Zt. werden noch 0,5–1,5 mg Substanz pro Verbrennung benötigt. Prinzipiell erscheint es möglich, mit wesentlich kleineren Einwaagen auszukommen. Die Fehlergrenzen liegen bei $\pm 0,5$ abs. % für C, $\pm 0,1$ abs. % für H und ± 1 abs. % für N. Eine Verbesserung der Genauigkeit um den Faktor zwei erscheint möglich.

K. WALLENFELS, Freiburg i. Brsg.: Tetracyan-benzochinon³⁷).

ARMIN WEISS, Darmstadt: Über die Hydrophobierung hydrophiler Grenzflächen.

Die Überführung einer hydrophilen Grenzfläche in eine hydrophobe und die Umkehrung dieser Reaktion sind von großer praktischer Bedeutung. Man stellt sich die Hydrophobierung so vor, daß die hydrophile Grenzfläche durch hydrophobe Reste so dicht abgedeckt wird, daß Wassermoleküle nicht mehr an die Grenzfläche herantreten können. Diesem Bild widersprechen aber eigene Beobachtungen, daß hydrophile Grenzflächen auch nach der Hydrophobierung – Grenzwinkel gegen Wasser ca. 100° – noch hygroskopisch sein können. Die an Luft aufgenommene Wassermenge würde ausreichen, um 50 bis 70 % der festen Grenzfläche mit einer monomolekularen Wasserschicht zu bedecken. Da somit einzelne Wassermoleküle ungehindert an die Grenzfläche herantreten können, ohne daß diese hydrophil wirkt, müssen für den hydrophilen Charakter Wechselwirkungen mit größeren Struktureinheiten aus mehreren Wassermolekülen verantwortlich sein.

Modellversuche an glimmerartigen Schichtsilicaten mit n-Alkylaminen ergaben, daß diese Wasserkomplexe einen Durchmesser

³⁷) Vgl. K. Wallenfels u. G. Bachmann, Angew. Chem. 73, 142 [1961].

von ca. 10 Å und einen maximalen Flächenbedarf zwischen 90 und 120 Å² haben und hydrophobe Reste bis zu 5 bis 6 Å von der Waals-Durchmesser in ihr Inneres einschließen können. Solche Struktureinheiten sind von den Gashydraten³⁸) her bekannt. Sie sollten demnach auch in flüssigem Wasser vorliegen. Diese Forderung ist bereits von Pauling aufgestellt worden³⁹).

R. WITTMANN, Darmstadt: Cyanurchlorid⁴⁰) und Picrylchlorid als neue Mittel zur Phosphat-Übertragung.

W. ZEIL, Karlsruhe: Intensitätsmessungen an Raman-Linien von Acetylen.

Intensitätsmessungen und Messungen des Depolarisationsgrades an der der C≡C-Valenzschwingung zuzuordnenden Raman-Linie ergaben für sieben Derivate des tert.-Butylacetylen mit Ausnahme des tert.-Butylacetylen-jodids einheitliche Werte. Die Abweichungen bei dieser Verbindung wurden auf einen Doppelbindungsanteil, bedingt durch die Positivierung des Jods, zurückgeführt.

HERBERT ZIMMERMANN, München: Über die Wasserstoffbrückenbindung des Imidazols.

In kristallisiertem Imidazol werden intermolekulare N–H...N-Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Das Infrarotspektrum des Kristalls zeigt gegenüber der monomeren NH-Bande stark langwellig verschobene Bandengruppen zwischen 3 und 6 µ, die ausgeprägte Feinstruktur aufweisen und die den assoziierten NH-Banden zugeordnet werden müssen. Aus dem Raman-Spektrum des Kristalls lassen sich sehr energiearme Schwingungen entnehmen, die Valenzschwingungen der Wasserstoffbrückenbindung zugeordnet werden können. Durch Analyse des IR- und Raman-Spektrums läßt sich ein Termschema der Wasserstoffbrückenbindung aufstellen. Aus dem Termschema kann das Potential abgeleitet werden, in dem sich das Proton innerhalb der Brückenbindung bewegt. Das Potential besitzt zwei Minima entlang der Verbindungslinie der Stickstoff-Atome. Das Proton kann innerhalb der Brückenbindung durch Tunneleffekt von der NH-Gruppe eines Moleküls auf das Stickstoff-Atom des Nachbarmoleküls übergehen. Ein starker Anstieg des Dipolmoments bei der Assoziation steht mit diesem Befund in Einklang. Die Energiezustände der Brückenbindung lassen sich näherungsweise darstellen durch Linearkombination der Zustände der tautomeren Grenzstrukturen der Wasserstoffbrückenbindung N–H...N und N⁺...H–N⁺. Der Protonenübergang innerhalb der Wasserstoffbrückenbindung kann als Modell für prototrope Reaktionen dienen.

Aus dem Termschema der Brückenbindung ist ferner zu entnehmen, daß bei Anregung der Valenzschwingung der assoziierten NH-Gruppe die Brückenbindung verfestigt wird.

[VB 490]

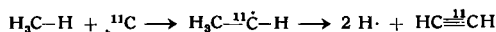
³⁸) M. v. Stackelberg, O. Gotzen, J. Pietuchovsky, O. Witscher, H. Frubuss u. W. Meinhold, Fortschr. Mineralog. 26, 122 [1947]; W. S. Claussen, J. chem. Physics 19, 259, 662, 1425 [1951].

³⁹) L. Pauling: Hydrogen-Bonding, Pergamon Press, London 1957, S. 1.

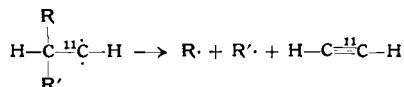
⁴⁰) Vgl. R. Wittmann u. F. Cramer, Angew. Chem. 73, 220 [1961].

Rundschau

Einschlebung von Kohlenstoff in die C–H-Bindung beobachteten C. MacKay und R. Wolfgang beim Beschuß einfacher Kohlenwasserstoffe mit ¹¹C-Ionen, deren Energie im MeV-Bereich lag. Methan ergab unter anderem große Mengen ¹¹C-Acetylen:



Äthan und Propan lieferten etwa gleich viel Acetylen, was durch einen analogen Zerfall des angeregten Primärprodukts gedeutet wird:



Cyclopropan gab etwa die doppelte Menge Acetylen; dies spricht gleichfalls für den angenommenen Mechanismus, da die Bildung der Sekundärprodukte hier besonders begünstigt ist. Weitere Sekundärprodukte entstehen durch kompliziertere Umlagerungen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2399 [1961]). –Ko. (Rd 809)

Die erste Substanz mit zweibindigem Phosphor ist das von A. B. Burg und W. Mahler aus P(CH₃)₃ und den Cyclophosphinen (PCF₃)₄ bzw. (PCF₃)₅ bei tiefer Temperatur dargestellte Addukt (CH₃)₃P=P–CF₃ (I). Die Verbindung läßt sich als Trimethylphos-

phinoxid-Derivat auffassen, in dem =O durch =P–CF₃ ersetzt ist. I dissoziiert bei Zimmertemperatur leicht in (CH₃)₃P und (PCF₃)₄ + (PCF₃)₅. Trimethylphosphin katalysiert bei Zimmertemperatur die reversible Umwandlung von (PCF₃)₄ in (PCF₃)₅ über I als Zwischenstufe; dabei liegt in Äther- oder Cyclohexan-Lösung das Gleichgewicht auf der Seite des Pentameren, im festen Zustand auf der Seite des Tetrameren. Die Struktur von I wird durch das ¹⁹F-Kernresonanzspektrum bewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2388 [1961]). –Ko. (Rd 810)

Mangantetrafluorid, MnF₄, synthetisierten R. Hoppe, W. Dähne und W. Klemm. Mn(II)-Verbindungen, wie MnF₂, MnCl₂, MnSO₄, LiMnF₆, wurden im F₂-Strom bis zu 550° erhitzt. Am Kühlfinger (Gold) schied sich ein hellblaues Sublimat ab, das auf Grund von Analyse und magnetischem Verhalten praktisch reines MnF₄ war. Die Verbindung ist sehr reaktionsfähig. Frische Proben reagieren mit Na-getrocknetem Petroleum unter Feuererscheinung. Mit feuchter Luft tritt sofort Zersetzung ein. (Naturwissenschaften 48, 429 [1961]). –Ma. (Rd 792)

Tetrakis-dimethylamino-dibor (I) und andere Dibor-Verbindungen synthetisierten H. Steinberg et al. I erhält man in 80% Ausb. aus Bis-dimethylamino-chlorboran (oder -bromboran) und hochdispersen, geschmolzenem Natrium in inerten Lösungsmitteln.