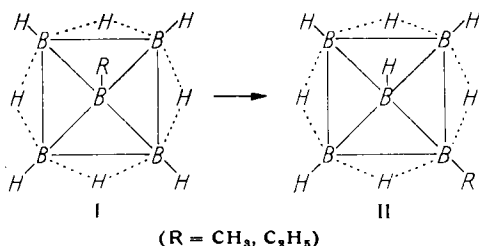
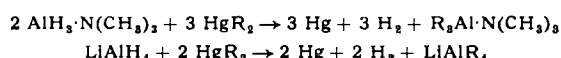


Über eine Umlagerung in der Boran-Chemie berichtet T. P. Onak. 1-Alkyl-pentaboran-9 (I) geht bei Gegenwart von 2,6-Dimethylpyridin in 2-Alkyl-pentaboran-9 (II) über; die Reaktion ist nach 4 h bei Zimmertemperatur praktisch quantitativ:

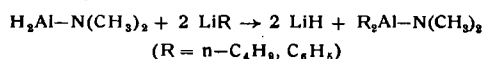


Ausgangs- und Endprodukte wurden durch ihr ¹¹B-Kernresonanzspektrum identifiziert. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2584 [1961]). —Ko. (Rd 833)

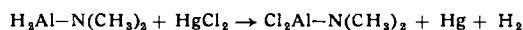
Substitutionsreaktionen an Aluminiumhydrid-Amin-Komplexen untersuchte J. K. Ruff. Trimethylamin-alkan gibt mit Quecksilberdialkylen Trimethylamin-trialkylalane in guter Ausbeute. LiAlH₄



reagiert analog zu Lithium-tetraalkylalananen. Dimethylaminoaluminiumdihydrid liefert mit Alkyl-lithium Dimethylaminoaluminiumdialkyle:

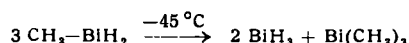


Mit Quecksilberhalogeniden wurde Hydrid gegen Halogenid ausgetauscht, z. B.



(J. Amer. chem. Soc. 83, 1798 [1961]). —Ko. (Rd 847)

Wismuthydrid und Methyl-wismuthydride stellte E. Amberger durch Hydrierung der entsprechenden Chloride bzw. Bromide mit Lithiumaluminiumhydrid bei -110 °C in einer im Ganzen kühlabaren Hochvakuum-Apparatur dar. Als Reaktionsmedium eignet sich besonders Dimethyläther, aus dem sich die Wismuthydride durch Stickstoff austreiben lassen. Methyl-wismutdihydrid und Dimethyl-wismuthydrid, bei -60 °C farblose, stabile Flüssigkeiten, zerfallen bei Raumtemperatur in Trimethyl-wismut, Wismut und Wasserstoff. Bei -45 bzw. -15 °C disproportionieren sie zu Wismuttrihydrid und Trimethylwismut, z. B.:



Diese Reaktion liefert die besten Ausbeuten an BiH₃. Dieses ist ein farbloses Gas vom Kp 16,8 °C (extrapol.), das bei Raumtemperatur rasch in Bi und H₂ zerfällt. (Chem. Ber. 94, 1447 [1961]). —Ko. (Rd 848)

Americium(IV) ist in wäßriger Lösung beständig, wenn es in gesättigter Ammoniumfluorid-Lösung dargestellt wird, fanden L. B. Asprey und R. A. Penneman. Durch Erhitzen von Am(OH)₃ mit NaOCl (unter Zusatz von NaOH) gewonnenes schwarzes Am(OH)₄ löst sich vollkommen in 15 m NH₄F-Lösung. Die entstehende rosarote Färbung zeigt ein scharfes Absorptionsspektrum (aufgenommen von 3000–12000 ÅE), in dem besonders ein Maximum bei 4650 ÅE sich deutlich von anderen Wertigkeitsstufen des Americiums unterscheidet. Erhitzen der Lösung von Am(IV) auf 90 °C bewirkt keine Disproportionierung oder chemische Reduktion durch Wasser, während Ozon zu Am(VI) oxydiert. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2200 [1961]). —Se. (Rd 825)

Mangan(I)-nitratopentacarbonyl (I) konnte von C. C. Addison, M. Kilner und A. Wojcicki dargestellt werden. Durch Reaktion von Decacarbonyl-dimangan mit überschüssigem Distickstoff-tetroxyd in Leichtbenzol entsteht I, das sich als gelber Niederschlag ausscheidet, als Hauptprodukt. I ist diamagnetisch, bei Zimmertemperatur an Luft stabil, bei 55 °C beginnt im Vakuum Zersetzung, welche zu Mn₂(CO)₁₀, Mn(NO)₂ und Manganoxiden führt. (Proc. chem. Soc. [London] 1961, 202). —De. (Rd 857)

Verdampfungsverhalten und thermodynamische Stabilität von Zirkonlincarbid untersuchte B. D. Pollock zwischen 2620 und 2747 °K mit Hilfe der Knudsen- und der Langmuir-Methode. ZrC verdampft bei diesen Temperaturen hauptsächlich unter Dissoziation in die Elemente. Die freie Bildungsenthalpie beträgt bei 2675 °K -38,9 ± 1,5 kcal/Mol. Der Normalwert der Bildungsenthalpie ergab sich zu ΔH₂₉₈⁰ = -47,7 ± 5,0 kcal/Mol. (J. phys. Chem. 65, 731 [1961]). —Ko. (Rd 839)

Der Gasdruck in der Schwimmblase von Tiefseefischen kann bis zu 200 atm betragen. Nach einer Theorie von Werner Kuhn und H. J. Kuhn wird die zur Erzeugung derartiger Drucke nötige Gasanreicherung durch eine Multiplikation von Aussalzeffekten in dem als Haarnadel-Gegenstromsystem wirkenden rete mirabile bewirkt. Beim Durchtritt des Blutes durch die am Scheitel dieses Organs liegende Drüse wird die Salzkonzentration etwas erhöht und dadurch die Gaslöslichkeit etwas herabgesetzt. Die Vervielfältigung dieses Effekts liefert am Scheitel des Systems die zur Ausscheidung des Gases in die Schwimmblase nötigen Drucke. Für Sauerstoff kommt außerdem eine Beeinflussung der Bindung an Hämoglobin durch einen Milchsäure-Zusatz hinzu, der gleichfalls multipliziert wird; dieser Effekt ist vor allem im Bereich niedriger Partialdrucke wirksam und für die schnellere Beschickung der Schwimmblase mit O₂ verantwortlich. (Z. Elektrochem. 65, 426 [1961]). —Ko. (Rd 849)

In synthetischen Diamanten finden sich Coesit-Inklusionen, wie H. J. Milledge durch Röntgenbeugungs-Untersuchungen zeigte. Coesit entsteht in der Natur durch sehr intensive Druckwellen, z. B. beim Auftreffen von Meteoriten¹. Eine Suche nach Coesit in natürlichen Diamanten ergab, daß auch diese wahrscheinlich die SiO₂-Hochdruckmodifikation als Inklusionen enthalten. Bei den gelegentlich beobachteten Quarz-Einschlüssen in Diamant dürfte es sich demnach um Intrusionen handeln. (Nature [London] 190, 1181 [1961]). —Ko. (Rd 842)

Ekanit, ein neues Mineral, beschreiben B. W. Anderson, G. F. Claringbull, R. J. Davis und D. K. Hill. Das grüne, durchscheinende, metamiktische Mineral wurde an den Edelsteinfundorten von Ebeliyagoda, Distrikt Raknapura, Ceylon, gefunden. Es hat die Zusammensetzung (Th, U) (Ca, Fe, Pb)₂Si₆O₂₀, n = 1,5969, Dichte 3,280. Zwischen 650 °C und 1000 °C tritt Rekristallisation zu einer Phase mit einer körperzentrierten tetragonalen Zelle, a 7,46 Å, c 14,96 Å, ein. Die Dichte beträgt nach 24 h Erhitzen auf 1000 °C 3,313. Bei noch höheren Temperaturen tritt Bildung des Th-Silicats Huttonit ein. (Nature [London] 190, 997 [1961]). —Ma. (Rd 795)

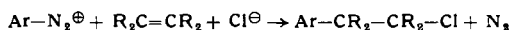
Zur Spurenanalyse von Gold, das bis zu 10⁻⁵ % Bi, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn enthält, wird das Gold aus 3n HBr durch Extraktion mit Diisopropyläther quantitativ von den Verunreinigungen abgetrennt, wodurch die Störungen bei deren polarographischer Bestimmung (Amalgambildung mit der Hg-Elektrode) beseitigt werden. (Mikrochim. Acta 1961, 314). —Ma. (Rd 797)

Mikrogramm-Mengen Nitrat bestimmt L. S. Bark durch Reduktion zu Nitrit, wobei Zinkstaub in wäßrig-ammoniakalischer Lösung (pH = 10 bis 11) als Reduktionsmittel und Mn²⁺ als Katalysator dient. Man versetzt die reduzierte Lösung mit einer sauren Lösung von N-(2-Aminophenyl)-morpholin und bestimmt die entwickelte Farbe bei 435 mμ spektralphotometrisch. Nitrit, das sich ohne vorherige Reduktion bestimmen läßt, wird vor der Reaktion durch NH₄Cl entfernt. (Kongreß für analyt. Chemie, Budapest 1961). —Ko. (Rd 843)

Hydrazin als Reduktionsmittel in der Jodometrie empfehlen K. S. Panwar et al. Das Reagens besitzt gegenüber dem meist verwandten Natriumthiosulfat Vorteile, insbesondere ist es gegen Säuren stabil. Standardisierte Hydrazin-Lösungen lassen sich leicht durch Lösen des reinen Hydrochlorids in Wasser gewinnen; sie können in Glasflaschen aufbewahrt werden und sind längere Zeit titierbeständig. Zur Titration des Jods arbeitet man in bicarbonat-haltiger Lösung (pH = 7 bis 7,4); der Endpunkt läßt sich mit Stärke oder besonders vorteilhaft nach der potentiometrischen „dead stop“-Methode bestimmen. (Analyt. chim. Acta 24, 541 [1961]). —Ko. (Rd 844)

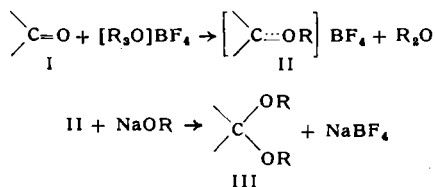
¹) Vgl. Angew. Chem. 72, 790 [1960].

Die Meerwein-Reaktion des Acrylnitrils verläuft über CuCl-Olefin-Komplexe, fand G. N. Schrauzer. Bei dieser Reaktion setzt man bekanntlich Aryldiazonium-halogenide in Gegenwart von Olefin mit Kupfer(I)-halogeniden zu α -Halogen- β -aryl-alkanen um. Die Isolierung von Kupfer(I)-halogenid-Acrylnitril-Komplexen gelang durch Lösen von CuCl oder CuBr in Acrylnitril und Abkühlen oder Zugabe von Äther. Es entstehen farblose, kristalline 1:1-Addukte, die unter Luftabschluß längere Zeit haltbar sind. Beim Übergießen mit einer Aryldiazoniumhalogenid-Lösung tritt heftige Reaktion unter Stickstoff-Entwicklung ein. Auch Bis-acrylnitril-nickel(0) reagiert mit p-Chlorphenyl-diazoniumchlorid unter Bildung des Meerwein-Produkts (Ausb. 24 %). Setzt man den CO-Komplex CuCl(CO)·2H₂O mit Aryldiazoniumchloriden unter 200 atm CO-Druck um, so entstehen Arylcarbonsäuren (Ausb. 10–17 %). Mit Metallcarbonylen (Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, Co₂(CO)₈) als CO-Überträger erhielt man neben aromatischen Carbonsäuren (Ausb. bis 40 %) in manchen Fällen Benzophenon-Derivate. (Chem. Ber. 94, 1891 [1961]). –Ko. (Rd 852)

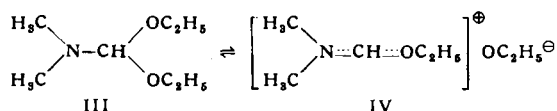


Die Meerwein-Reaktion des Acrylnitrils verläuft über CuCl-Olefin-Komplexe, fand G. N. Schrauzer. Bei dieser Reaktion setzt man bekanntlich Aryldiazonium-halogenide in Gegenwart von Olefin mit Kupfer(I)-halogeniden zu α -Halogen- β -aryl-alkanen um. Die Isolierung von Kupfer(I)-halogenid-Acrylnitril-Komplexen gelang durch Lösen von CuCl oder CuBr in Acrylnitril und Abkühlen oder Zugabe von Äther. Es entstehen farblose, kristalline 1:1-Addukte, die unter Luftabschluß längere Zeit haltbar sind. Beim Übergießen mit einer Aryldiazoniumhalogenid-Lösung tritt heftige Reaktion unter Stickstoff-Entwicklung ein. Auch Bis-acrylnitril-nickel(0) reagiert mit p-Chlorphenyl-diazoniumchlorid unter Bildung des Meerwein-Produkts (Ausb. 24 %). Setzt man den CO-Komplex CuCl(CO)·2H₂O mit Aryldiazoniumchloriden unter 200 atm CO-Druck um, so entstehen Arylcarbonsäuren (Ausb. 10–17 %). Mit Metallcarbonylen (Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, Co₂(CO)₈) als CO-Überträger erhielt man neben aromatischen Carbonsäuren (Ausb. bis 40 %) in manchen Fällen Benzophenon-Derivate. (Chem. Ber. 94, 1891 [1961]). –Ko. (Rd 852)

Säureamidacetale, Harnstoffacetale und Lactamacetale stellten H. Meerwein et al. dar. Bei diesen neuen, ungemein reaktionsfähigen Stoffen handelt es sich um Verbindungen, in denen die C=O-Gruppe der Säureamide, Harnstoffe und Lactame durch die Gruppierung >C(OR)₂ ersetzt ist. Man erhält sie durch Alkylierung der Carbonyl-Verbindungen (I) mit Trialkyloxonium-fluorboraten und Umsetzung der O-Alkyl-oxonium-fluorborate (II) mit Natriumalkoholaten:

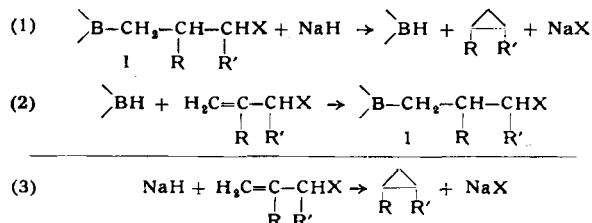


Verbindungen vom Typ III reagieren im Gegensatz zu den ihnen zugrundeliegenden Carbonyl-Verbindungen äußerst leicht und ohne Mitwirkung eines Katalysators mit allen nucleophilen Agentien. Insbesondere kondensieren sie mit allen Verbindungen, die



eine aktivierte CH₂- oder CH₃-Gruppe besitzen. Diese große Reaktionsfähigkeit wird auf eine Dissoziation zu Carbonium-Oxonium-Imonium-alkoholaten (IV) zurückgeführt, die sich bei einigen dieser Verbindungen durch eine – wenn auch schwache – Leitfähigkeit in organischen Lösungsmitteln zu erkennen gibt. (Liebig's Ann. Chem. 641, 1 [1961]). –Hg. (Rd 765)

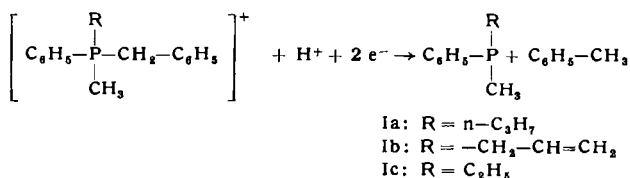
Cyclopropane aus Alkylhalogeniden erhält man nach P. Binger und R. Köster durch Bildung der 3-Halogenalkylborane (I) und deren Spaltung mit Alkalihydriden oder Alkaliäthylen. Bei Verwendung der Alkalihydride (am besten in Form ihrer Komplexe



mit Trialkylboranen oder Borsäureestern, da man dann in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln arbeiten kann) entstehen gleichzeitig Dialkylborane (Gl. 1), die mit noch nicht verbrauchtem Allylhalogenid wieder zu I reagieren (Gl. 2). Die Bruttogleichung (Gl. 3) zeigt, daß es sich hier um die (unmittelbar nicht zu verwirklichende) Darstellung von Cyclopropanen aus Allylhalogeniden und Alkalihydrid handelt. Die Ausbeuten an Cyclopropan-Kohlenwasserstoffen sind praktisch quantitativ. (Tetrahedron Letters 1961, 156). –Hg. (Rd 763)

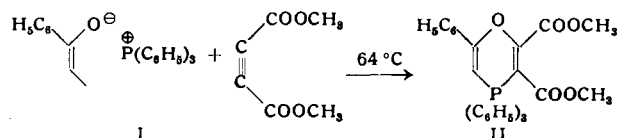
Optisch aktive Phosphine erhielten L. Horner et al. Unsymmetrisch substituierte quartäre Benzylphosphonium-bromide wurden durch saures Silber-D-dibenzoyltartrat in die Antipoden gespalten

und kathodisch reduziert. Unter Abspaltung von Toluol entstehen optisch aktive tertiäre Phosphine (I):



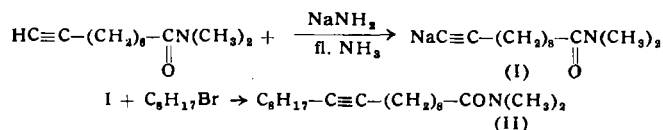
Ia, [α]_D = 16,8° (Toluol), racemisiert in siedendem Toluol in 3 h nur wenig; Destillation bei 3 Torr (86–88 °C) führt zu geringer, Destillation unter Normaldruck (~230 °C) zu vollständiger Racemisierung. Ib racemisiert leichter. Alkylierung, Oxydation zu Phosphinoxiden und Sulfurierung zu Phosphinsulfiden verlaufen unter Erhaltung der Konfiguration. (Tetrahedron Letters 1961, 161). –Ko. (Rd 850)

Ein Oxa-phosphorin stellte J. B. Hendrickson dar. Durch Umsatz des Phosphonium-Enolats (I) mit dem Dimethylester der Acetylen-dicarbonsäure (10 min unter Rückfluß in Methanol)



wurde 2,3-Dicarbomethoxy-4,4,4,6-tetraphenyl-1,4-oxaphosphorin (II) erhalten (gelbe Blöcke, Fp 179 °C, Ausb. 35 %). Vakuum-Thermolyse am Schmelzpunkt zersetzt II quantitativ zu Triphenylphosphinoxid und 1,2-Dicarbomethoxy-4-phenyl-buten-(1)-in-(3), Fp 85 °C. Die Strukturen werden durch die kernmagnetischen Resonanzspektren gestützt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2018 [1961]). –Se. (Rd 824)

Eine neue Synthese für langkettige Acetylen-carbonsäuren wurde von D. E. Ames ausgearbeitet. Dabei wird die Carbonsäure-Gruppe durch Umwandlung in die N,N-Dimethylamid-Gruppe geschützt, die gegen Natriumamid stabil ist. Nonadec-10-en-carbonsäure wurde in Ausbeuten von über 50 % erhalten:



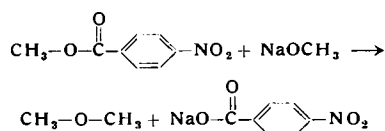
Durch partielle Hydrierung wurde aus II über mehrere Zwischenstufen trans-Nonadec-10-en-carbonsäure hergestellt. Die entsprechende cis-Nonadec-10-en-carbonsäure wurde aus II durch partielle Hydrierung und Umkristallisation aus Äthanol unter Zusatz von Harnstoff gewonnen. (J. chem. Soc. [London] 1961, 351). –Re. (Rd 762)

Eine einstufige Synthese aromatischer Nitrile aus Aldehyden fanden H. M. Blatter et al. Man kocht den Aldehyd 16 h mit einem Überschuß von (NH₄)H₂PO₄ in Nitropropan/Eisessig, engt im Vakuum ein und versetzt das zurückbleibende Öl mit Wasser. Beispielsweise entsteht so p-Dimethylamino-benzonitril mit 77 % Ausbeute aus p-Dimethylamino-benzaldehyd. Wahrscheinlich bildet sich zunächst ein Aldimin, das durch Nitropropan entweder direkt zum Nitril oder zu einem Oxim oxydiert wird, das dann unter Dehydratisierung das Nitril liefert. Andere so dargestellte Nitrile sind: 3,4,5-Trimethoxy-benzonitril (74 % Ausbeute), p-Chlorbenzonitril (50 %), Indol-3-carbonitril (38 %), 5-Bromindol-3-carbonitril (41 %) und 7-Azaindol-3-carbonitril (21 %). (J. Amer. chem. Soc. 83, 2203 [1961]). –Hg. (Rd 798)

Die Struktur der Pyridin-Jod-Additionsverbindung C₅H₅N·2J₂ bestimmten O. Hassel und H. Hope. Die Kristalle sind monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 4,42 Å, b = 15,37 Å, c = 17,65 Å, β = 103,8°, Z = 4. Das Gitter enthält zentrosymmetrische Py₂²⁺- und J₂²⁻-Ionen (J–J-Abstand = 2,93 Å); die letzteren sind durch J₂-Moleküle (J–J-Abstand = 2,74 Å) vernetzt. Die Verbindung läßt sich als Dipyridinjodonium-heptajodid auffassen. (Acta chem. scand. 15, 407 [1961]). –Ko. (Rd 851)

Eine Ester-Spaltung nach dem seltenen B_A12-Mechanismus beobachteten R. A. Snee und A. M. Rosenberg bei der alkalischen Methanolyse von α-Methyl-γ-phenylallyl-p-nitrobenzoat. (B_A12 = basische bimolekulare Ester-Solvolyse unter Alkyl-Sauerstoff-Spaltung). Die kinetischen Daten sprechen für eine schnelle primäre

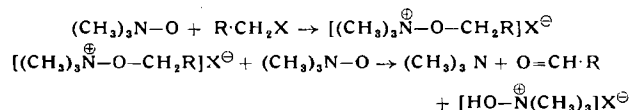
Umesterung, die zu Methyl-p-nitrobenzoat führt. Dieses wird in einem Folgeschritt langsam nach $B_{Al}2$ gespalten:



Der Mechanismus wird außer durch die Kinetik dadurch gestützt, daß die Reaktion tatsächlich Dimethyläther ergibt. (J. org. Chemistry 26, 2099 [1961]). -Ko. (Rd 837)

Die Einwirkung von aktivem Stickstoff auf Polyolefine untersuchte J. L. Weininger. In allen Fällen entstand Cyanwasserstoff und daneben Dicyan. Bei Anwesenheit seitenständiger Methylgruppen (Polypropylen und Polyisobutylen) bildete sich ferner NH_3 . Polyäthylen und Polypropylen vernetzten, nicht aber Polyisobutylen. Die Reaktion verlief im amorphen Zustand wesentlich schneller als im kristallinen. (J. phys. Chem. 65, 941 [1961]). -Ko. (Rd 838)

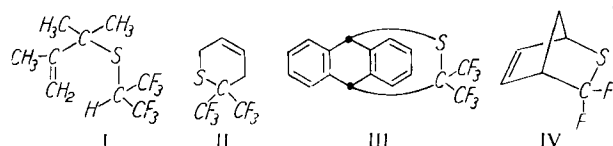
Eine neue Methode zur Darstellung von Carbonyl-Verbindungen teilten V. Franzen und S. Otto mit. Alkylhalogenide, -tosylate oder -chlorsulfonsäureester bilden mit wasserfreiem Trimethylaminoxid Alkoxytrimethylammoniumsalze. Diese instabilen Salze unterliegen sehr leicht einer Hofmann-Eliminierung, die zu Carbonyl-Verbindungen und Trimethylamin führt. Wählt man bei der Umsetzung einen Überschuß an Trimethylaminoxid, so erhält man gleich Trimethylamin und die entspr. Carbonyl-Verbindungen.



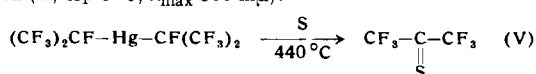
Das Trimethylaminoxid wird nicht nur alkyliert, es dient zugleich als Protonenacceptor bei der nachfolgenden Hofmann-Eliminierung. Die Reaktion führt man am besten in Chloroform aus. Die Methode eignet sich besonders zur Darstellung aliphatischer Aldehyde. Die Ausbeuten liegen bei 50 % und darüber. (Chem. Ber. 94, 1360 [1961]). -F. (Rd 818)

Den Einfluß von Thiolen auf die Zersetzung aromatischer Azide haben M. Takebayashi und T. Shingaki untersucht. Benzolsulfonylazid und Phenylazid zersetzen sich beim Erhitzen in Lösung unter Freiwerden von N_2 zu Benzolsulfonamid bzw. Anilin. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Azide wurde durch Bestimmung der N_2 -Mengen zwischen 90 und 140 °C in mehreren Lösungsmitteln untersucht und dabei die außerordentliche Förderung der Zersetzung in Thiolen gefunden. Die kinetische Untersuchung in Gegenwart von Disulfiden und freien Radikalbildnern wie Tetraphenylhydrazin, Hexaphenyläthan und Triphenylmethylperoxyd zeigt, daß die Zersetzung in Thiolen durch Thiyl-Radikale katalysiert wird. (J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. [Kogyo Kagaku Zasshi] 64, 469 [1961]). -De. (Rd 822)

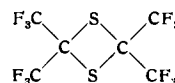
Perfluor-thiocarbonyl-Verbindungen sind nach W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey außerordentlich reaktionsfähig gegenüber Olefinen mit allylständigen H-Atomen und als Dienophile. Perfluor-thioacetone setzt sich mit Tetramethyläthylen bei -78 °C zu dem Allylsulfid I (Kp_{20} 61 °C, n_D^{25} = 1,3960) um. Mit Butadien entsteht bei -78 °C quantitativ das cyclische Addukt II (Kp_{30} 65 °C, n_D^{25} = 1,4042). Trifluor-thioacetylfluorid addiert sich



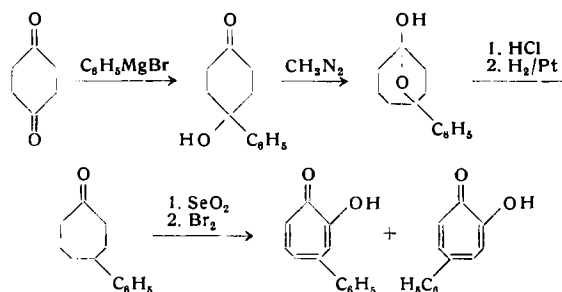
bei 20 °C an Anthracen zu dem Dien-Addukt III (Fp 85 °C), während Thiocarbonylfluorid, SCF_2 , sich bei -20 °C an Cyclopentadien zu IV (Fp 48 °C) anlagert. Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Perfluor-thioketonen besteht in der Reaktion von Perfluor-sec. alkylquecksilber-Verbindungen mit elementarem Schwefel. Beim Eintropfen von Bis(perfluor-isopropyl)-quecksilber in kochenden Schwefel (440 °C) entsteht in 60 % Ausb. Perfluor-thioacetone (V, Kp 8 °C, λ_{max} 580 m μ):



Es ist unempfindlich gegenüber Wasser oder Sauerstoff, wird aber durch Spuren Base zu dem Thietan dimerisiert. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2589 [1961]). -Se. (Rd 832)

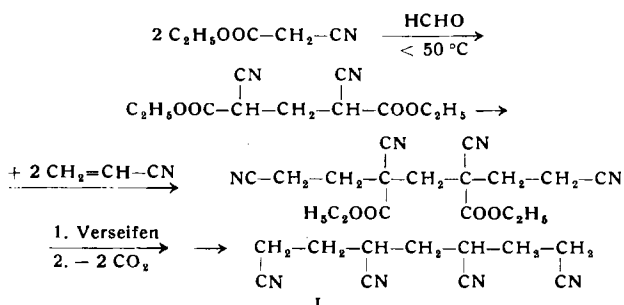


β - und γ -Phenyltropolone aus 1,4-Cyclohexandion erhielten W. von E. Doering und A. A. R. Sayigh nach folgendem Schema:



1,4-Cyclohexandion (aus Bernsteinsäure-diäthylester) reagiert mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in 48-proz. Ausbeute zum 4-Phenyl-4-hydroxy-cyclohexanon. Die Ringverweiterung mit Diazomethan verläuft mit 90 % Ausbeute. Vermutlich wirkt die OH-Gruppe intramolekular katalytisch. Das entstandene Oxabicyclo-octan wird ins Chlorid umgewandelt und dieses ohne Isolierung reduziert. Die Oxydation des Produktes (4-Phenyl-cycloheptanon) mit SeO_2 in Äthanol führt zu einem Gemisch aus 4-Äthoxy-4-phenyl-cycloheptan-1,2-dion und dem 3-Äthoxy-3-phenyl-Isomer, das sich mit Brom zu einem Gemisch der β - und γ -Phenyltropolone oxydieren läßt. Gesamtausbeuten: 9 % β -Phenyltropolon und 5 % γ -Phenyltropolon. (J. org. Chemistry 26, 1365 [1961]). -Hg. (Rd 799)

1,3,5,7-Tetracyan-heptan (I) synthetisierten W. C. Vorburgh und D. L. Green ausgehend von Cyanessigester und Formaldehyd:



Die Ausbeute an reinem I (weiße Kristalle, Fp 106–107 °C) betrug 27 %. (J. org. Chemistry 26, 2118 [1961]). -Ko. (Rd 841)

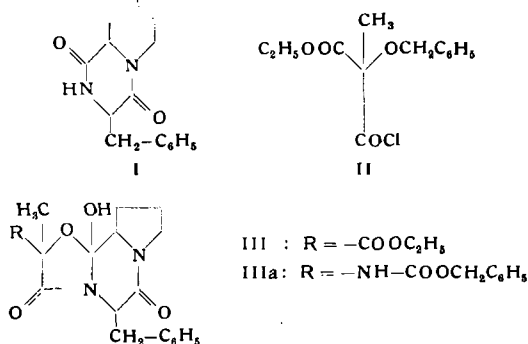
Halogenalkyljodide erhalten M. Hauptschein und M. Braid durch Addition von Jodmonofluorid an Halogenolefine. Perhalogenverbindungen mit terminaler $=\text{CF}_2$ -Gruppe addieren nach $2 \text{ J}_2 + \text{JF}_5 \rightarrow 5 \text{ JF}$ (bei 100–150 °C) in situ erzeugtes Jodmonofluorid bei 0–50 °C in Gegenwart von Al/AlX_3 -Katalysatoren ($\text{X} = \text{Halogen}$) in guten Ausbeuten. Eisen wirkt als Inhibitor. Aus $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ entsteht so $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{J}$, aus $\text{CCl}_2=\text{CF}_2$ in 83 % Ausb. ein Gemisch aus $\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{J}$ und $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{J}$ (95 % rel.). $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, $\text{CF}_2=\text{CHCl}$, $\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CF}_2$ und andere Olefine reagieren in gleicher Weise. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2383 [1961]). -Se. (Rd 827)

Triazinyl-thiophosphatester sind eine neue Klasse heterocyclischer Thiophosphorsäureester mit selektiver aphicider Wirkung und niedriger Toxizität für andere Insekten und Säugetiere. Eine der wirksamsten Verbindungen „Menazon“, ist S-(4,6-Diamino-1,3,5-triazinyl-(2-methyl)-O,O-dimethyl-thiophosphat. Die Verbindungen sind nicht phytotoxisch und auch für die Behandlung von Böden und Samen geeignet. (Chem. and Ind. 1961, 630). -Ma. (Rd 796)

Die photosensibilisierte cis-trans-Isomerisierung von Piperylen untersuchten G. S. Hammond, P. A. Leermakers und N. J. Turro. cis-Piperylen (in Benzol), das mit UV-Strahlung von größerer Wellenlänge als 2800 Å bestrahlt wird (bei der Piperylen nicht absorbiert), wird in ein cis-trans-Gemisch übergeführt, wenn

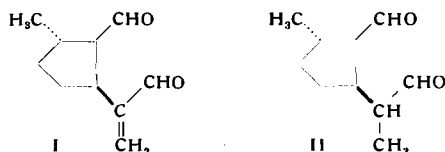
Benzophenon als Sensibilisator anwesend ist. Der photostationäre Zustand wird bei einem cis-trans-Verhältnis von 1,3 erreicht. Da Benzophenon bei Bestrahlung in einem relativ langlebigen Triplett-Zustand zu existieren vermag, wird als Erklärung Triplett-Übertragung („*intersystem crossing*“) angenommen. Andere Sensibilisatoren mit geringerer Singulett-Triplett-Übergangsenergie ergeben ein größeres cis-trans-Verhältnis. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2396 [1961]). —Se. (Rd 828)

Die Totalsynthese des Ergotamins gelang A. Hofmann et al. Die bisher umstrittene Cyclol-Struktur von III konnte bewiesen werden. L-Phenylalanyl-L-prolin-lactam (I) wurde mit D,L-Methylbenzyloxy-malonsäurehalbesterechlorid (II) acyliert. Man erhält zwei diastereomere Acylierungsprodukte, die nach hydrogenolytischer Abspaltung der Benzyloxy-Gruppe zu III cyclisierten und sich durch fraktionierte Kristallisation trennen ließen. Nach Überführung der Äthylester-Gruppe von III in das Säureazid konnte durch Curtiuschen Abbau in Benzylalkohol die entsprechende Carboxy-amin-Verbindung (IIIa) gewonnen werden, deren Hydrierung den Peptidanteil des Ergotamins ergab. Die Ver-



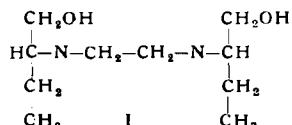
knüpfung mit Lysergsäurechlorid-hydrochlorid lieferte synthetisches Ergotamin, das sich in allen Eigenschaften mit dem natürlichen Alkaloid als identisch erwies. (Experientia 17, 206 [1961]). —Re. (Rd 861)

Dolichodial, ein in Ameisen vorkommendes Cyclopentan-Derivat, untersuchten G. W. K. Cavill und H. Hinterberger. Dolichodial ist eine fast farblose, stark zu Tränen reizende Flüssigkeit ($K_p = 96^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = -26^\circ$), die sich mit Petroläther aus *Dolichoderus acanthoclinea* Clarki extrahieren läßt. Die Verbindung reagiert mit



2 Mol Dinitrophenylhydrazin. IR- und UV-Spektren sprechen für eine isolierte und eine α,β -ungesättigte Aldehydgruppe. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt Dolichodial 1 Mol Wasserstoff auf und geht in das bereits bekannte Iridodial (II) über. Daraus folgt für Dolichodial die Struktur eines cyclopentanoiden Monoterpens (I), die auch mit allen weiteren Reaktionen (Oxydation mit Chromsäure/Schwefelsäure zu einer α,β -ungesättigten Aldehydsäure, Bildung von Formaldehyd bei der Ozonolyse) im Einklang ist. (Austral. J. Chem. 14, 143 [1961]). —Hg. (Rd 764)

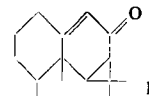
Ein neues Tuberkulostatikum fanden R. G. Wilkinson et al. Es ist (+)-N,N'-Di-(1'-hydroxybut-2'-yl)-1,2-diaminoäthan (I).



Die Verbindung wird aus 1,2-Dichloräthan und überschüssigem (+)-2-Amino-1-butanol mit 42 % Ausbeute erhalten. Sie ist viermal so wirksam wie Streptomycin und tötet auch gegen Streptomycin und Isoniazid resistente Stämme von *M. tuberculosis*. Das (+)-Isomer ist 12-mal wirksamer als die meso-Form und 200-mal wirksamer als das (–)-Isomer. Gegenüber grampositiven oder gramnegativen Bakterien ist I weder in vitro noch in vivo aktiv. Eine wiederholte in Gegenwart von I gewachsene Kultur von *M. tuberculosis* (Stamm H37 Rv) zeigte keine Resistenz gegenüber der neuen Droge. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2212 [1961]). —Hg. (Rd 801)

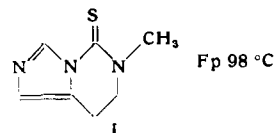
5-Hydroxytryptamin in der Walnuß (*Juglans regia*) fanden E. Kirberger und Lore Braun. 5-Hydroxytryptamin (Serotonin) ist ein biogenes Amin des Warmblüterorganismus, das u. a. auch in Bananen (2,8 mg % im Mark, 6,5 mg % in der reifen gelben Schale), in Tomaten und in roten Pflaumen vorkommt. Der Gehalt des Walnußkernes an 5-Hydroxytryptamin liegt zwischen 17 und 34 mg %. Die Walnuß ist damit die serotonin-reichste Frucht, die bisher bekannt geworden ist. Das Amin kommt im Fruchtfleisch vor und in der Haut, die den Kern umgibt. Erd-, Hasel-, Para- und Kokosnüsse enthalten kein Serotonin. Die Bedeutung des Amins für die Lebensvorgänge der Pflanzen und Früchte ist nicht bekannt. (Biochim. biophysica Acta 49, 391 [1961]). —Hg. (Rd 800)

Aristolon (I), ein Bestandteil des essentiellen Öles der Wurzeln von *Aristolochia debilis* Sieb. et Zucc., konnte von S. Furukawa et al. isoliert und aufgeklärt werden. I, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$, Fp $100-101^\circ\text{C}$, wird aus dem benzolischen Wurzelextrakt des Krautes mit 1,25 % Ausb. gewonnen. Es liefert bei Se-Dehydrierung 5-Methyl-2-naphthol, bei Reduktion mit LiAlH_4 Dihydroaristolon, Desoxyaristolon und Aristilol; die beiden letzteren geben bei Dehydrierung 1-Methylnaphthalin. Wolff-Kishner-Reduktion und anschließende Behandlung mit Mineralsäure führt zu einer Phenolcarbonsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Fp $114-115^\circ\text{C}$, die als 3-Isopropyl-5-hydroxy-o-tolylsäure identifiziert wurde. Die freiwerdende C_4 -Monocarbonsäure konnte durch den p-Bromphenylester als Crotonsäure identifiziert werden. Aus diesen Befunden ergibt sich Formel I. (J. pharmac. Soc. Japan (Yakugaku Zasshi) 81, 559, 565, 570 [1961]). —De. (Rd 819)



Die Wirkung eines neuen zentralstimulierenden Theophyllin-Derivates untersuchten H. G. Menge, L. Molnar und K. E. Wirth. In Tierversuchen zeigten sich bei 7-(Phenylisopropyl-amino-äthyl)-theophyllin-hydrochlorid, einem Versuchspräparat der Chemiewerke Homburg AG., bei dem man der Struktur nach eine ähnliche Wirkung erwartete wie die von Coffein und Pervitin®, überraschende pharmakodynamische Eigenschaften. So fehlt die spezifische Weckwirkung bei dem durch Barbiturate hervorgerufenen Schlaf. Nach parenteraler Verabfolgung entsteht eine ausgesprochene Krampfbereitschaft neben starker Steigerung der Mortalität. Es läßt sich eine latente Epilepsie provozieren. Gegen die Wirkung von Reserpin besteht ein auffälliger Antagonismus. Die durch Reserpin hervorgerufenen Veränderungen der elektrischen Aktivität lassen sich durch einmalige Applikation des Theophyllin-Derivates wieder völlig rückgängig machen. Eine elektro-physiologische Wirkungsanalyse ergab, daß die Verbindung die Aktivität des Gehirns vom Hippocampus und Hypothalamus (Teilen des Zwischenhirns) ausgehend beeinflußt. Auf das Rückenmark und die Muskulatur ist eine direkte Wirkung nachweisbar. (Arzneimittelforschung 11, 271, 273 [1961]). —A. (Rd 856)

Zapottidin, ein schwefel-haltiges Alkaloid mit der Struktur eines 6-Methylimidazo[1,5-c]-tetrahydro-pyrimidinthions-5 (I) isolierten R. Mechoulam, F. Sondheimer, A. Melera und F. A. Kincl aus Samen von *Casimiroa edulis* Llave et Lex.



Mit äthanolischer AgNO_3 -Lösung (unter Zusatz von NaOH) geht I durch Eliminierung von Schwefel in das entsprechende Harnstoff-Derivat über. Reduktion mit LiAlH_4 führt zu N^2,N^2 -Dimethylhistamin, während durch Kochen von I mit 20 % KOH N^2 -Methylhistamin entsteht. (J. Amer. chem. Soc. 83, 2022 [1961]). —Se. (Rd 823)

Ein Zusammenhang zwischen Virulenz und Fähigkeit zur Cholin-Synthese besteht nach G. A. Robison und M. F. Powers bei *Diplococcus pneumoniae*. Sie übertrugen einen in vitro gezüchteten, Cholin synthetisierenden Bakterienstamm auf Mäuse. Bei der ersten Impfung mit 1 ml einer $1:10^6$ verdünnten Kulturlösung starben alle Tiere nach 24 h. Nach drei Passagen durch Mäuse hatte sich die Virulenz der Bakterien so sehr erhöht, daß bereits 0,1 ml Bakterien-Suspension genügte, um alle Tiere in 8 h zu töten. Parallel mit dieser Virulenzsteigerung sank die Fähigkeit der Bakterien, Cholin zu synthetisieren. Offenbar ist die Pathogenität der untersuchten Keime mit dem Verlust oder der Blockierung eines Cholin synthetisierenden Enzyms verbunden. (Biochem. biophysical Res. Commun. 4, 295 [1961]). —Hg. (Rd 859)