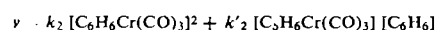


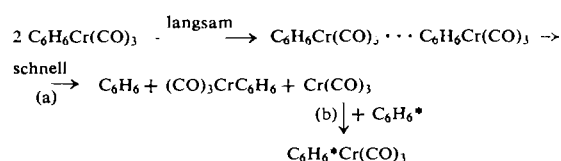
**Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten zwischen  $^{13}\text{C}$ -Kernen und nicht direkt gebundenen Protonen** bestimmten G. J. Karabatsos, J. D. Graham und F. Vane an Verbindungen des Typs  $^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H}$ , in welchen  $^{13}\text{C}$  auf 30 bis 60 % angereichert war. ( $^{13}\text{C}$  ist das einzige stabile C-Isotop, das ein magnetisches Kernmoment besitzt.) Für  $\text{sp}^3$ -hybridisierte  $^{13}\text{C}$ -Atome (5 Verbindungen) lag die Kopplungskonstante zwischen 3,8 und 4,1 Hz; für  $\text{sp}^2$ -hybridisierte  $^{13}\text{C}$ -Atome (6 Verbindungen) ergab sich  $J_{^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H}} = 5,2$  bis 6,5 Hz (Mittelwert etwa 5,9 Hz); für eine Verbindung mit sp-hybridisiertem  $^{13}\text{C}$  wurde  $J_{^{13}\text{C}-\text{C}-\text{H}} = 10,6$  Hz gefunden. Trägt man die Kopplungskonstanten gegen den prozentualen s-Charakter des  $^{13}\text{C}$  auf, so liegen die  $J$ -Werte recht gut auf einer Geraden.

/ J. physic. Chem. 65, 1657 (1961) / -Ko. [Rd 50]

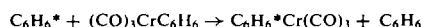
**Die Kinetik des Austauschs zwischen Benzol-chromtricarbonyl und Benzol- $^{14}\text{C}$  untersuchten W. Strohmeier und H. Mittenacht.** Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  gehorcht der Beziehung



mit  $k_2 = 1,60 \cdot 10^{-3} \text{ l/Mol} \cdot \text{h}$ ,  $k'_2 = 0,17 \text{ l/Mol} \cdot \text{h}$  ( $140^\circ\text{C}$ , Heptan als Lösungsmittel). Der erste Term lässt sich durch folgenden Mechanismus deuten:

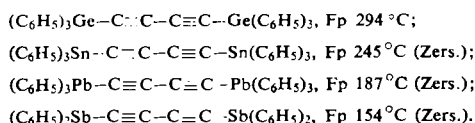


Der Austausch kommt durch die schnelle Folgereaktion (b) zustande. Der zweite Term entspricht der direkten bimolekularen Substitution eines Benzol-Moleküls durch ein zweites:



Die Aktivierungsenergien für die beiden Reaktionen betragen  $E_A = 29,9$  kcal/Mol und  $E'_A = 25,3$  kcal/Mol, die Aktivierungsentropien  $\Delta S^\ddagger_A = 4,2$  cal/Grad·Mol und  $\Delta S^\ddagger_{A'} = -20,5$  cal/Grad·Mol. / Z. physik. Chem. (Frankfurt a. M.) 29, 339 (1961) / -Ko. [Rd 41]

**Diacylen-Verbindungen der aromatisch substituierten Elemente Ge, Sn, Pb und Sb** synthetisierten *H. Hartmann, E. Dietz, K. Komorniczky und W. Reiss*. Reaktion von Triphenylzinchlorid, Triphenylbleibromid und Diphenylstibinchlorid mit Di-Na-diacetylid in flüssigem  $\text{NH}_3$  gab die Diacylen-Disubstitutionsprodukte; Triphenylgermaniumbromid wurde analog in Tetrahydrofuran umgesetzt:



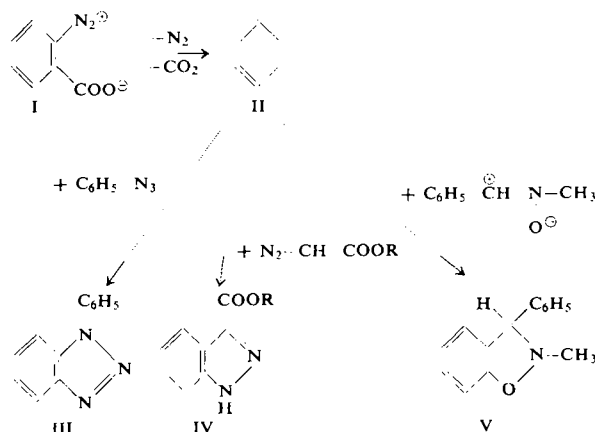
Die Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich und kristallisieren gut. Die IR-Spektren weisen eine intensive  $C\equiv C$ -Valenzschwingung im Bereich von 2030 bis 2050  $cm^{-1}$  auf. / Naturwissenschaften 48, 570 (1961) –Ma. [Rd 976]

**Spuren organischer Verunreinigungen in Wasser bestimmen** *J. Beattie, C. Bricker und D. Garvin*, indem sie die organischen Verbindungen durch kräftige UV-Bestrahlung quantitativ photolytisch oxydieren. Als Sensibilisator dienen Eisen(III)-Ionen. Das entwickelte CO<sub>2</sub> wird in einer Kühlfalle aufge-

fangen und massenspektrometrisch bestimmt. Die Methode arbeitet im ppm-Bereich bis herunter zu etwa 0,1 ppm; der Fehler beträgt weniger (häufig bedeutend weniger) als  $\pm 50\%$ . / Analytic. Chem. 33, 1890 (1961) / Ko. [Rd 39]

**Die homogene Katalyse der Olefin-Hydrierung gelingt mit** Trialkylboranen als Katalysatoren, wie *E. J. DeWitt, F. L. Ramp* und *L. E. Trapasso* fanden. Bei dieser Methode verlaufen nebeneinander in einer Art „Eintopf-Reaktion“ die besonders von *H. C. Brown* bearbeitete Hydroborierung und die von *Köster* [1] gefundene hydrogenolytische Spaltung der Bor-Kohlenstoff-Bindung. Man arbeitet bei hohem  $H_2$ -Druck und 200°C oder höher. Beispielsweise werden Cyclohexen oder Caprylen in Gegenwart von 3,8 Mol-% Tri-*n*-butylboran bei 220°C und ca. 70 atm  $H_2$  innerhalb 3 h quantitativ hydriert. Die homogen katalysierte Hydrierung eignet sich besonders für die Reduktion hochpolymerer Verbindungen in Lösung. So wurde cis-1,4-Polybutadien zum gesättigten Polymeren hydriert, welches kristallin war. / *J. Amer. chem. Soc.* 83, 4672 (1961) / Ko. [Rd 36]

**Dehydrobenzol** ist ein dipolarophiles Reagens bei der 1,3-dipolaren Reaktion, fanden *R. Huisgen* und *R. Knorr*. Das intermediäre Arin (II) wurde aus Benzoldiazonium-o-carboxylat (I) in tert.-Butanol gewonnen, die Reaktion läuft zu 40 bis 55 % in der gewünschten Richtung (gemessen an der Freisetzung von CO<sub>2</sub>). Bei Gegenwart von Phenylazid entsteht 1-Phenyl-benzotriazol (III) in 88 % Ausbeute (bezogen auf



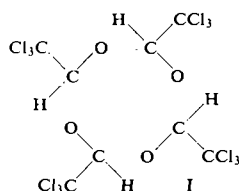
freigesetztes CO<sub>2</sub>). Analog reagiert p-Methoxy-phenylazid, während Phenylazide mit elektronenanziehenden p-Substituenten nicht reagieren. Andere 1,3-dipolare Reagentien verhalten sich ähnlich. Beispielsweise entsteht mit Diazoessigester Indazolcarbonsäure-(3)-äthylester (IV), mit C-Phenyl-N-methyl-nitron 2-Methyl-3-phenylbenzisoxazolin (V). / Naturwissenschaften 48. 716 (1961) / -- Ko. [Rd 33]

**Metalloccen-Reste stabilisieren benachbarte Carbonium-Ionen**, fanden E. A. Hill und J. H. Richards. Methyl-ferrocenyl-carbinylacetat (I), Methyl-ruthenocenyl-carbinylacetat (II) und Methyl-osmocenyl-carbinylacetat (III) werden in wäßrigem Aceton etwas schneller solvolysiert als Tritylacetat. Es entsteht das Carbinol, andere Produkte (bes. Vinylferrocen) wurden nicht gefunden. Die Solvolysengeschwindigkeit hängt von der Ionisationsfähigkeit des Lösungsmittels ab, die *m*-Werte der *Winstein-Grunwald*-Beziehung ergaben sich für 0°C zu etwa 0.8 für I und 0.9 für II (Tritylacetat: 0.9).

[1] R. Köster, Angew. Chem. 68, 383 (1956); zur Katalyse der Olefin-Hydrrierung durch N-Trialkylborazane vgl. R. Köster et al., Liebigs Ann. Chem. 644, 1 (1961).

Äthanolyse von I ergibt Essigsäure und den Carbinyl-äthyl-äther, es wird also die Alkyl-Sauerstoff-Bindung gespalten. Zugabe von Acetat-Ionen setzt die Hydrolysegeschwindigkeit von I stark herab, das Methyl-ferrocenyl-carbonium-Ion reagiert mit  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ca. 5500 mal so schnell wie mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Die so angezeigte Stabilität der Metallocen- $\alpha$ -carbonium-Ionen wird durch eine direkte Nachbargruppen-Wechselwirkung zwischen dem Metall-Atom und dem Carbonium-C-Atom gedeutet. / J. Amer. chem. Soc. 83, 3840 (1961) / -Ko. [Rd 51]

Ein cyclisches Tetrameres des Chlorals beschreibt M. Barón. Aus dem bei Behandlung von Chloralhydrat mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehenden Polymerengemisch wurde I (Fp 219–220°C) (korr.) isoliert, das beim Kochen mit wäßrig-äthanolischer 20-proz. NaOH Chloroform und Ameisensäure abspaltet.

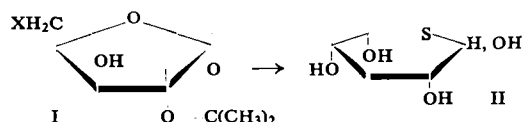


Auf Grund von Analyse, Molgewicht (589,5) und IR-Spektrum kommt I die Konstitution 2.4.6.8-Tetra-(trichlormethyl)-1.3.5.7-tetroxocan zu. / Nature (London) 192, 258 (1961) / -Ma. [Rd 978]

Zur getrennten Bestimmung des Pyridin- und Nitril-Stickstoffes in Mischpolymerisaten aus Acrylnitril und Methylvinylpyridin wird die Probe im Nitromethan/Ameisensäure-Gemisch gelöst und der Pyridinstickstoff mit dioxanischer  $\text{HClO}_4$ -Lösung potentiometrisch gegen eine Glaselektrode titriert. Ermittlung des Nitril-N: die Probe wird in konz. alkoholischer KOH gelöst und erwärmt. Das durch Verseifung freigesetzte  $\text{NH}_3$  wird in HCl aufgefangen und diese zurücktitriert. / J. A. Emelin et al., Zavod. Labor. (Moskau) 27, 283 (1961) / -Gä. [Rd 53]

Die Polymerisation von Aldehyden (Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Phenylacetaldehyd) wird von relativ stark basischen tert. Phosphinen (speziell Tri-n-alkyl-phosphinen) katalysiert. J. N. Koral und B. W. Song tropften den Aldehyd langsam zu einer Lösung des Phosphins in Pentan und rührten unter starker Kühlung (–76°C). Im Falle des Acetaldehyds entsteht in 30 % Ausb. ein amorphes Harz der Struktur  $(\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O})_n$ . Schwächer basische Phosphine, z. B. Phenyl-diäthyl-phosphin oder Triphenylphosphin, katalysieren die Polymerisation nicht. / J. Polymer Sci. 54, 34 (1961) / -Ko. [Rd 35]

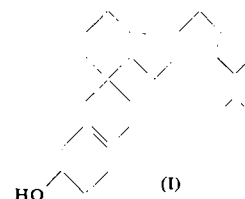
D-Xylo-thiapyranose, einen Zucker mit Ringschwefel, synthetisierten J. C. P. Schwarz und K. C. Yule durch Erhitzen von 1.2-O-Isopropyliden-5-O-tosyl-D-xylofuranose (I, X = OTs) mit  $\text{NaSCN}$  in Aceton oder  $\text{KSCN}$  in einer eutektischen Schmelze unter Bildung des Thiocyanats I (X = SCN), Spaltung zum Thiol (I, X = SH), Fp 85–87°C, mit wäßrigem  $\text{Na}_2\text{S}$  (oder aus dem Tosylat durch Erhitzen mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in wäßrigem Dimethylformamid) und  $\text{KBH}_4$ -Reduktion sowie



saurer Hydrolyse des Thiois mit Amberlite IR-120 bei Raumtemperatur. D-Xylo-thiapyranose (II), Fp 122–123°C,  $[\alpha]_D^{20} + 202^\circ \rightarrow +178^\circ$  (c 2, Wasser), gibt zwei Tetraacetate, Fp 99 bis 100°C,  $[\alpha]_D^{20} + 219^\circ$  (c 2,2,  $\text{CHCl}_3$ ) und Fp 157–158,5°C,  $[\alpha]_D^{20} - 49^\circ$  (c 2,3,  $\text{CHCl}_3$ ). T. J. Adley und L. N. Owen erhiel-

ten II aus I (X = OTs) durch Umsetzung mit K-Thiolacetat in siedendem Dimethylformamid, usw. / Proc. chem. Soc. (London) 1961, 417, 418 / -Ma. [Rd 11]

Die Struktur des Suprasterins II konnte von W. G. Dauben und P. Baumann aufgeklärt werden. Das Bestrahlungsprodukt entsteht durch eine Reaktion des Trien-Systems des Ergosterins. Die anderen Zentren behalten ihre ursprüngliche Struktur. Suprasterin II konnte die Struktur (I) zugeordnet



werden, welche die Röntgenanalyse, die C. P. Saunderson und D. Crowfoot-Hodgkin ausführten, bestätigt. Die Röntgenanalyse wurde mit dem 4-Jod-5-nitrobenzolat des Suprasterins, gelben monoklinen Platten (a = 39,14 Å, b = 10,34 Å, c = 8,21 Å und  $\beta = 94^\circ 51'$ ), vorgenommen, wobei der neugebildete 3-Ring wie der damit verbundene neue 5-Ring und die Spiro-Verzweigung zwischen Ring B und C deutlich hervortreten. / Tetrahedron Letters 16, 565, 573 (1961) / -De. [Rd 15]

D-Glycero-D-talo-oktULOSE isolierten H. H. Sephton und N. K. Richtmyer als zweiten  $\text{C}_8$ -Zucker aus der Advokatenbirne (südamerikanisches Lorbeergras). Der neue Zucker ist ein Sirup,  $[\alpha]_D^{20} + 34,4^\circ$  (W.), bildet ein kristallisiertes 2.5-Dichlorphenylhydrazon und gibt mit 2 Mol Pb-Tetraacetat D-Arabinose. Der Zucker erwies sich als identisch mit synthetisch hergestellter D-Glycero-D-talo-oktULOSE. / 140. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, 1 D / -Ma. [Rd 977]

Die Aktivität der Coenzym-Q-Gruppe auf die Sperm-Beweglichkeit wurde von A. C. Page jr., M. C. Smith, P. H. Gale, D. Polin und K. Folkers untersucht. Die Beweglichkeit von Hühnersperma wurde unter standardisierten Bedingungen in Gegenwart von Coenzym  $\text{Q}_2$  (I), Hexahydro- $\text{Q}_4$  (II), Hexahydro- $\text{Q}_4$ -chromenol (III), und Hexahydro- $\text{Q}_4$ -chromanol (IV), untersucht. Nach 5 bis 7 Tagen betrug der Anteil beweglicher Zellen in Gegenwart von je 10  $\gamma$  I 35, II 0, III 34 und IV 53 % (Vergleich:  $\alpha$ -Tocopherol 27 %). IV ist besonders aktiv und zeigt nach 11 bis 14 Tagen noch 50 % beweglicher Zellen; Vergleichszellen sind nach 4 Tagen völlig unbeweglich. Die Beteiligung der Coenzym Q-Gruppe an menschlicher Fruchtbarkeit und Sterilität wird für möglich gehalten. / Biochem. Biophys. Res. Com. 6, 141 (1961) / -De. [Rd 32]

Die Auswirkungen einer Cadmium-Vergiftung auf 17 Personen hat W. Reinl untersucht. Beim Aufsprühen von Cadmium auf eine Stahlplatte wurde der Cd-Draht auf etwa 600–700°C erhitzt, so daß ein Rauch aus  $\text{CdO}$ -Teilchen entstand (die Raumluftkonzentration wurde auf mindestens 40 mg  $\text{Cd}/\text{m}^3$  geschätzt, was dem vierfachen MAK-Wert entspricht). Während der Spritzer durch eine Frischluftmaske geschützt war, traten bei einer in 100 m Abstand arbeitenden Gruppe schon nach einer Stunde Beschwerden auf. Vor allem wurde über einen unerträglichen Husten geklagt, der mit Brustschmerzen und Atemnot verbunden war. Schwächegefühl, Übelkeit und Brechreiz waren weitere Begleitsymptome. Nach etwa zehn Tagen waren die Arbeiter mit einer Ausnahme wieder gesund. Bei einem älteren Arbeiter traten die beschriebenen Symptome besonders stark auf. Sie wurden durch Erstickungsgefühle, langandauerndes Fieber und starke Kopfschmerzen ergänzt. Im EKG waren deutliche Abweichungen von der Normalform festzustellen. Bei einer zweiten Untersuchung, sechs Monate später, wurde ein Herzinfarkt als Folge der Vergiftung festgestellt. / Arch. Toxikologie 19, 152 (1961) / -Re. [Rd 984]