

von XV herrührt [\*]. Der Gehalt an natürlicher Prephen- säure ließ sich noch nicht genau ermitteln. Die Messung der Decarboxylierungsgeschwindigkeit im Warburg-

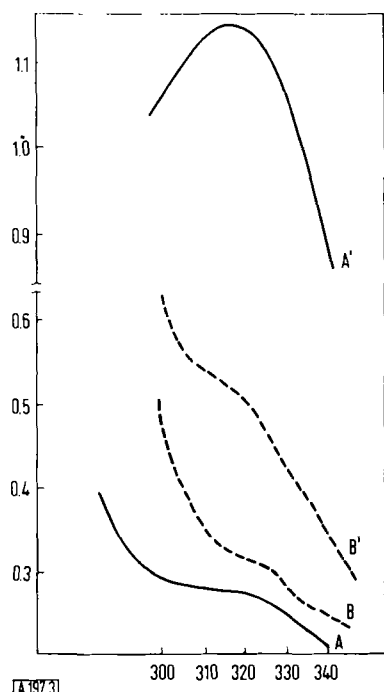


Abb. 3. Saure Umwandlung des Gemisches aus Ba-Prephenat und Ba-epi-Prephenat (A) in Phenylbrenztraubensäure (A') und enzymatische Umwandlung des Gemisches aus Ba-Prephenat und Ba-epi-Prephenat (B) in Phenylbrenztraubensäure (B') mit Enzymen aus einem *Coli*-Wildstamm bei pH = 7. Messung bei pH = 14.

Ordinate: Extinktion

Abszisse: Wellenlänge [mμ]

[\*] Anm. bei d. Korr.: Der Prephenat-Gehalt konnte inzwischen auf 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> gebracht werden.

Apparat ergab, daß das Bariumsalz aus zwei Komponenten besteht, von denen eine schneller CO<sub>2</sub> abspaltet (dies dürfte die natürliche Prephenensäure sein). Einen weiteren Hinweis darauf, daß neben epi-Prephenat auch das Naturprodukt erhalten wurde, sehen wir darin, daß auch bei pH = 7 durch Einwirkung eines Rohenzym aus einem *Coli*-Wildstamm eine teilweise Aromatisierung des Gemisches zu erreichen war (Abb. 3). Es ist kaum anzunehmen, daß das Rohenzym eine Komponente enthält, welche die Aromatisierung der epi-Prephenensäure katalysiert. Nach dem Erhitzen der Prephenate mit Natronlauge läßt sich papierchromatographisch p-Hydroxyphenyl-milchsäure nachweisen.

Demnach ist die Synthese der Prephenensäure im Gemisch mit epi-Prephenensäure gelungen [38], doch wird es noch erheblicher Anstrengungen bedürfen, um reines Bariumprephenat (ohne Beimengungen von epi-Prephenat) in solchen Mengen darzustellen, daß Markierungsversuche unternommen werden können.

Herrn Dr. U. Weiss, National Institutes of Health, Bethesda, sei für seine stets anregenden Diskussionen vor allem gedankt. Herr Dr. J. Knappe hat uns bei den biochemischen und analytischen Versuchen wertvolle Ratschläge gegeben. Von Herrn Dr. H. K. Mitchell, Pasadena, haben wir dankenswerterweise eine *Neurospora*-Mutante zur Gewinnung von Prephenat erhalten. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Untersuchung großzügig gefördert. Dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie) sei für die finanziellen Beihilfen gedankt. Die Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen a. Rh., hat uns durch Überlassung von Chemikalien wesentlich geholfen.

Eingegangen am 21. März 1962 [A 197]

[38] H. Plieninger, *Angew. Chem.* 74, 48 (1962).

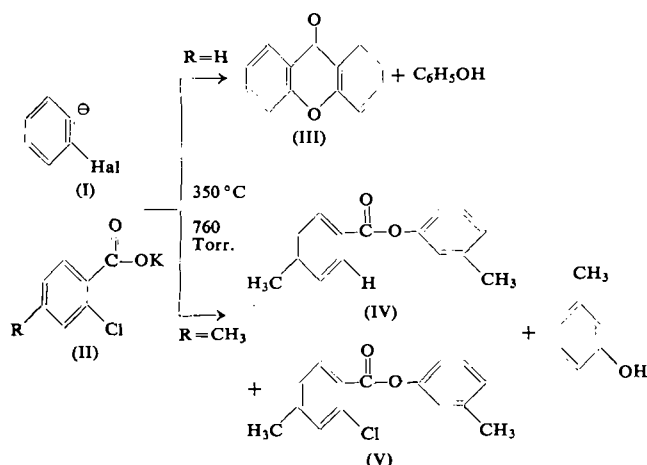
## ZUSCHRIFTEN

### Ein neuer Zugang zum Dehydrobenzol

Von Dr. G. Köbrich [\*]

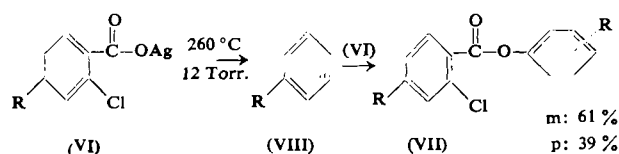
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Decarboxylierung von Salzen der o-Halogenbenzoesäuren sollte bei einem Verlauf über die Zwischenstufe I einen bequemen Zugang zum Dehydrobenzol (VIII, R=H) in nicht-



alkalischem Reaktionsmedium [1] eröffnen. Während die Pyrolyse von Kalium-o-chlorbenzoat (II, R=H) neben wenig Phenol in 52 % Ausbeute Xanthon (III) liefert [2], ergibt die p-Methyl-Verbindung (II, R=CH<sub>3</sub>) neben m-Kresol ein Gemisch der Ester IV und V mit einheitlicher Phenolkomponente. Dieser Befund steht mit einer vom Carboxylat-anion ausgehenden nucleophilen Substitution des Halogens, jedoch nicht mit einer Dehydrobenzol-Zwischenstufe in Einklang.

Das Silbersalz VI (R=H) mit einer infolge des größeren homöopolaren Bindungsanteiles zwischen Kation und Carboxylat-Gruppe verminderten Nucleophilie pyrolysiert sehr glatt zu Chlorbenzol und o-Chlorbenzoesäurephenylester (VII, R=H). Der Nachweis für die bei dieser Reaktion bereits früher [2] postulierte, mit Tetracyclon nicht abzufangende Zwischenstufe VIII läßt sich durch Decarboxylierung von VI (R=CH<sub>3</sub>) erbringen, die zu einem Estergemisch (VII, R=CH<sub>3</sub>) mit einheitlicher Säurekomponente und nach Verseifung zu m- und p-Kresol im infrarotspektroskopisch ermittelten Verhältnis 61:39 führt. Da 3-Dehydrotoluol z. B. verschiedene Amine zu 53–62 % in m-Stellung addiert



[3], kann an der Entstehung dieser Endprodukte neben der Arin-Bildung eine  $S_N2$ -Reaktion der Carboxylatgruppe nur in geringem Maße beteiligt sein.

Eingegangen am 23. Februar 1962 [Z 241]

[\*] Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig zum 65. Geburtstag in Verehrung und Dankbarkeit zugeeignet.

[1] Vgl. G. Wittig u. R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 73, 435 (1961); G. Wittig u. H. F. Ebel, ebenda 72, 564 (1960); M. Stiles u. R. G. Miller, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 3802 (1960).

[2] G. Köbrich, *Chem. Ber.* 92, 2985 (1959); vgl. H. E. Simmons, *J. org. Chemistry* 25, 691 (1960); J. K. Kochi, ebenda 26, 932 (1961); E. I. McNelis, *Abstr. Papers Fall Meeting Amer. chem. Soc.* 1961, S. 89.

[3] R. Huisgen u. J. Sauer, *Chem. Ber.* 91, 1453 (1958); *Angew. Chem.* 72, 91 (1960); F. Scardiglia u. J. D. Roberts, *J. org. Chemistry* 23, 629 (1958).

## Ternäre Uran(V)-oxyde [1]

Von Prof. Dr. W. Rüdorff, Dipl.-Chem. S. Kemmler und Dr. H. Leutner

Laboratorium für anorganische und analytische Chemie, Universität Tübingen [\*]

Umsetzung von Uranaten(VI) mit  $UO_2$ , gegebenenfalls in Gegenwart von  $UO_3$  oder  $Me^{II}O$ , ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Uran(V)-Verbindungen. Die Reaktion zwischen Zink- sowie Nickel(II)-Uranat(VI) und  $UO_2$  führte nur zu Gemischen von  $U_3O_8$ ,  $UO_{2,25}$  und  $Me^{II}O$ .

Verbindung	Gitterkonstanten	Strukturtyp
$Li_2O \cdot U_2O_5 = LiUO_3$	rhomboedrisch $a = 5,901 \text{ \AA}$ , $\alpha = 54^\circ 36'$	Ilmenit oder $LiNbO_3$
$Li_2O \cdot 2 U_2O_5 = LiU_2O_{5,5}$	kubisch $a = 10,70 \text{ \AA}$	$CaF_2$ - Überstruktur
$Na_2O \cdot U_2O_5 = NaUO_3$	rhombisch $a = 5,775 \text{ \AA}$ , $b = 5,905 \text{ \AA}$ , $c = 8,25 \text{ \AA}$	$GdFeO_3$
$K_2O \cdot U_2O_5 = KUO_3$	kubisch $a = 4,290 \text{ \AA}$	Perowskit
$Rb_2O \cdot U_2O_5 = RbUO_3$	kubisch $a = 4,323 \text{ \AA}$	Perowskit
$MgO \cdot U_2O_5 = Mg(UO_3)_2$	kubisch $a = 5,275 \text{ \AA}$	$CaF_2$
$CdO \cdot U_2O_5 = Cd(UO_3)_2$	kubisch $a = 5,357 \text{ \AA}$	$CaF_2$
$2 CdO \cdot U_2O_5 = Cd_2U_2O_7$	rhomboedrisch $a = 10,715 \text{ \AA}$ , $\alpha = 91^\circ 18'$	?
$2 PbO \cdot U_2O_5 = Pb_2U_2O_7$	kubisch $a = 11,18 \text{ \AA}$	$CaF_2$ - Überstruktur
$2,5 PbO \cdot U_2O_5 = Pb_{2,5}U_2O_{7,5}$	rhomboedrisch $a = 11,20 \text{ \AA}$ , $\alpha = 90^\circ 18'$	?

Tabelle 1. Ternäre Uran(V)-oxyde

In der Reihe der Alkali-Uran(V)-oxyde waren bisher nur die Verbindungen  $Li_7UO_6$ ,  $Li_3UO_4$ ,  $Na_3UO_4$  [2],  $LiUO_3$  und  $NaUO_3$  [1] bekannt. Von den beiden letzteren konnten jetzt die Strukturen ermittelt werden. Neu dargestellt wurden die braun-violetten Verbindungen  $KUO_3$  und  $RbUO_3$ , die im kubischen Perowskit-Gitter kristallisieren. Weiterhin konnte im System  $Li_2O-U_2O_5$  die Existenz einer kubischen Phase  $Li_2O \cdot 2 U_2O_5$  nachgewiesen werden. Sie besitzt eine  $CaF_2$ -Überstruktur mit Anionenleerstellen. Bei weiterer Erniedrigung des  $Li_2O$ -Gehaltes tritt neben der kubischen Phase eine hexagonale auf. Ihre Gitterkonstanten ( $a = 6,815 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,130 \text{ \AA}$ ) sind praktisch die gleichen wie die der zwischen  $400-600^\circ C$  beständigen „ $U_3O_8$ “-Modifikation [3], deren Sauerstoffgehalt jedoch unter dieser Zusammensetzung liegt

[4]. Da die hexagonale Phase bei gewöhnlicher Temperatur nur im System  $Li_2O-U_2O_5$  beobachtet wurde, ist anzunehmen, daß es sich hier um ein durch Einbau sehr geringer Mengen von  $Li_2O$  stabilisiertes  $U_2O_5$  handelt. Bei sehr geringem  $Li_2O$ -Gehalt (1  $Li_2O:15-20 U_2O_5$ ) spalten die Linien der hexagonalen Modifikation in Richtung auf die Linien der rhombischen  $\alpha-U_3O_8$ -Modifikation auf und zugleich treten im Röntgendiagramm die Linien von  $UO_{2,25}$  auf.

$MgO \cdot U_2O_5$  und  $CdO \cdot U_2O_5$  kristallisieren im Fluoritgitter mit statistischer Verteilung der Kationen ( $Me_{0,33}^{2+} U_{0,67}^{5+}$ ) $O_2$ . Die Cadmium-Verbindung reagiert mit weiterem  $CdO$  zu einer rhomboedrischen Phase, deren obere Phasengrenze nahe bei  $2 CdO \cdot U_2O_5$  liegt.

Im System  $PbO-U_2O_5$  tritt keine 1:1-Verbindung auf, dagegen existieren zwei  $PbO$ -reichere Phasen: eine kubische Phase, deren Homogenitätsbereich von etwa  $1,6 PbO \cdot U_2O_5$  bis  $2,25 PbO \cdot U_2O_5$  reicht, und eine rhomboedrische Phase mit der angenäherten Zusammensetzung  $2,5 PbO \cdot U_2O_5$ .

Eingegangen am 7. März 1962 [Z 229]

[\*] Prof. Dr. Dr. h. c. Georg Wittig zum 75. Geburtstag gewidmet.

[1] I. Mitteilung: W. Rüdorff u. H. Leutner, *Z. anorg. allg. Chem.* 292, 193 (1957).

[2] R. Scholder, *Angew. Chem.* 72, 120 (1960).

[3] S. Siegel, *Acta crystallogr.* (Copenhagen) 8, 617 (1955).

[4] H. R. Hoekstra u. S. Siegel, *J. inorg. nucl. Chem.* 18, 154 (1961).

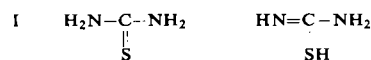
## Katalytische Wirksamkeit von Thioharnstoff und Thioharnstoff-Analogen bei der Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure

Von Dr. W. Schliesser

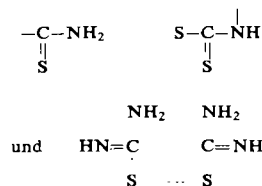
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen am Rhein [\*]

K. Huttner [1] beobachtete 1938 die Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure in Gegenwart von Thioharnstoff. Einige Patente [2] beschäftigten sich mit dieser technisch nutzbaren Isomerisierung.

Die organischen schwefel- und stickstoff-haltigen Umlagerungskatalysatoren leiten sich von tautomeren Formen des Thioharnstoffs ab.



Es sind z. B. die Thiocarbonsäureamide, Mercaptothiazoline und Formamidin-Disulfid mit ihren charakteristischen Gruppierungen



Im Zusammenhang mit der Darstellung von Fumarsäure untersuchten wir Thioharnstoff [2], Thioharnstoff-Analoga [2] und Isothioharnstoff-Verbindungen auf ihr katalytisches Verhalten gegenüber Maleinsäure bei der cis-trans-Isomerisierung in wäßriger Lösung.

Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen klar den Einfluß eines vorgelagerten Gleichgewichtes [3, 4] im Sinne von I als notwendige Vorstufe zur Ausbildung eines reaktiven Zustandes an der zweiten nicht an der Tautomerie beteiligten  $-NH_2$ -Gruppe. Wenn im Extremfall wie bei den Substanzen 8 (Sulfat) und 9 (Hydrochlorid) neben einer