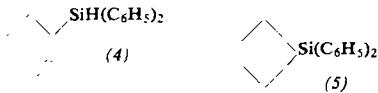


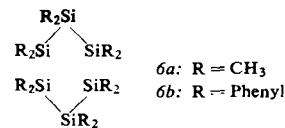
stätigten den 5-Ring (3). Die Umsetzung mit Lithiummethyl führte zu $H_3C(SiR_2)_5Li$, in dem mit Trimethylphosphat das Metallatom durch die Methylgruppe ersetzt werden kann. Hinsichtlich der Bildungsweise der Siliciumringe sind nur Vermutungen möglich. Die naheliegendste wäre das Auftreten der carbenanalogen Verbindung Diphenylsilylen. Die Umsetzung des Cl_2SiR_2 mit Lithium in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Cyclohexen liefert zwischen 8 und 12% (4),



welches jedoch nicht durch Umlagerung von primär gebildetem (5), sondern aus dem im Cyclohexen enthaltenen Peroxyd entsteht. Es gibt demnach zur Zeit keinen eindeutigen Beweis für das Auftreten von Diphenylsilylen.

Die Struktur der dritten Verbindung, einer bei 500–502 °C unter Zersetzung schmelzenden Substanz, ließ sich nicht ein-

deutig bestimmen. Sie reagiert nicht mit Halogenen, Quecksilber(II)-halogeniden oder symm.-Tetrachloräthan. Die Umsetzung mit Lithium und dann mit Trimethylphosphat lieferte 56% $\text{CH}_3\text{—}(\text{SiR}_2)_3\text{—}\text{CH}_3$ neben 15% $\text{CH}_3\text{—}(\text{SiR}_2)_2\text{—}\text{CH}_3$, sodass es sich um einen entsprechenden dreigliedrigen Ring handeln könnte. Die der Kippingschen Reaktion analoge, von C. A. Burkhard 1949 beschriebene Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ mit Natrium führte jedoch (neben einem Polymeren der Struktur $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{55}$) zu dem cyclischen Hexameren (6a)

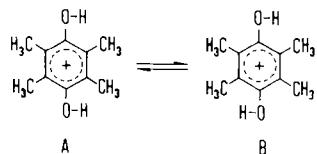


Die Ergebnisse der chemischen Umsetzung der dritten Verbindung wären auch mit der analogen Struktur (6b) vereinbar, so daß diese wohl vorerst als die wahrscheinlichste anzusehen ist. [VB 645]

RUNDSCHAU

Die magnetische Suszeptibilität von flüssigem Schwefel wurde von *J. A. Poulis, C. H. Massen und P. van der Leeden* in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Gleichgewichte zwischen S₈-Ringen und S_n-Ketten in der Schmelze ziehen, da Ringe und Ketten verschiedene diamagnetische Suszeptibilitäten besitzen und die Schwefel-Atome an den Kettenenden noch einen paramagnetischen Anteil zur Suszeptibilität beisteuern. Es wird ein Wert von 33,4 kcal/Mol für die Dissoziationsenthalpie einer S_n-Kette in zwei kürzere Ketten angegeben. / Trans. Faraday Soc. 58, 474 (1962) / - Hz. [Rd 344]

Auf eine cis-trans-Isomerie im Durosemichinon-Kation schließen J. R. Bolton und A. Carrington aus temperatur- und lösungsmittelabhängigen Linienbreiten der Hyperfeinstrukturkomponenten im Elektronenspektrum dieses Radikals.



kals. Der Rotationsübergang zwischen den Isomeren A und B ist gehemmt, seine Frequenz liegt in der gleichen Größenordnung wie der Frequenzabstand zweier benachbarter Hyperfeinstrukturkomponenten. / Molecular Physics 5, 161 (1962) / -Hz. [Rd 345]

Den Einbau von Dichlorcarben in alkylketten-substituierte Aromaten beobachtete erstmals *E. K. Fields*. Die Reaktionsprodukte wurden durch Analyse, IR-, KMR- und Massenspektrum identifiziert. Beispiele:

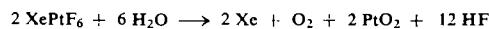
Äthylbenzol → β,β-Dichlor-isopropylbenzol;

Cumol → β,β-Dichlor-tert. butylbenzol;

Diphenylmethan → 1.1-Diphenyl-2.2-dichloräthan.

Die Reaktionen verlaufen in Ausbeuten zwischen 17 und 39 %. CCl_2 wurde durch thermische Zersetzung von Na-trichloracetat erhalten (CCl_2 aus Chloroform und Na-methylat verringerte die Ausbeute). / J. Amer. chem. Soc. 84, 1744 (1962) / -Gä. [Rd 351]

Eine ionisch gebaute Charge-Transfer-Verbindung des Xenons entsteht nach *N. Bartlett*, wenn man Xenon mit Platinhexafluorid-Dampf behandelt. Dabci bildet sich eine feste, orange-farbene 1:1-Verbindung XePtF_6 , die in CCl_4 unlöslich und bei Zimmertemperatur praktisch nicht flüchtig ist. Im Hochvakuum sublimiert die Substanz. Mit Wasser erfolgt Hydrolyse:



Proc. chem. Soc. (London) 1962, 218 / -Ko. [Rd 335]

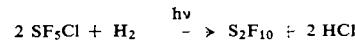
Gute Ausbeuten an Schwefelchlorid-pentafluorid, SF_5Cl , erhält man nach neuen Methoden von *F. Nyman und H. L. Roberts*: 1. Läßt man ClF_3 (verd. mit N_2) über Schwefel strömen, so entstehen bei Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 2,7 und 17,5 l/h Gemische aus SF_4 , SF_5Cl und Schwefelchloriden, die steigende Mengen (bis 30 %) SF_5Cl enthalten. Unterhalb 2,7 l/h ClF_3 entsteht kein SF_5Cl , dafür sind die Ausbeuten an SF_4 hoch. Oberhalb 17,5 l/h ClF_3 sinkt die Ausbeute an SF_5Cl wieder, da nunmehr zunehmend SF_6 gebildet wird. 2. SF_4 (z. B. aus Schwefel und ClF_3 wie unter 1. erhalten) reagiert bei $180^\circ C$ mit ClF_3 zu SF_5Cl und SF_6 .



3. Noch günstiger lässt man SF_4 mit ClF (aus ClF_3 und Cl_2) bei 350°C reagieren:



Durch photochemische Hydrierung des SF_5Cl lässt sich nach

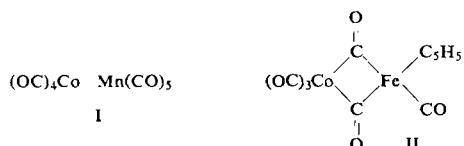


Dischweldecafluorid in guter Ausbeute gewinnen. / J. chem. Soc. (London) 1962, 3180, 3183 / -Ko. [Rd 353]

Eine photoinduzierte Bindung von Fluorescein-Farbstoffen an Zinkoxyd fanden G. Oster und M. Wasserman. 2'.4'.5'.7'-Tetrajod-3.4.5.6-tetrachlor-fluorescein (Rose bengal) und andere Fluorescein-Derivate werden in der Dunkelheit nicht von ZnO adsorbiert, während bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 520 \text{ m}\mu$) Adsorption beobachtet wird. Die Quantenausbeute der Reaktion beträgt $1,2 \cdot 10^{-4}$, ihre Geschwindigkeit ist bis zu einer ZnO-Partikelkonzentration von $1,5 \text{ mg}/\text{ml}$ der ZnO-Menge proportional, darüber wird sie von der ZnO-Menge unabhängig. Spuren KJ oder p-Phenylenediamin hemmen die Reaktion. Bestrahlung mit UV-Licht ($365 \text{ m}\mu$) ergab

keine Reaktion. Werden die angefärbten ZnO-Partikel in Wasser 1 h auf 100°C erhitzt, so geht der Farbstoff quantitativ wieder in Lösung. Die Ergebnisse werden so gedeutet, daß angeregte (Tripletts-)Moleküle des Farbstoffs zur Bindung an ZnO befähigt sind. / J. physic. Chem. 66, 1537 (1962) / -Ko. [Rd 354]

Gemischte Metalcarbonyle beschreiben K. K. Joshi und P. L. Pauson. Natrium-kobalt-tetracarbonyl reagiert mit Brom-manganpentacarbonyl in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur zu Kobalt-mangan-nonacarbonyl (I), orangefarbene Nadeln vom Fp 45 bis 46°C. Mit Dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisenjodid ergibt $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ unter denselben Be-



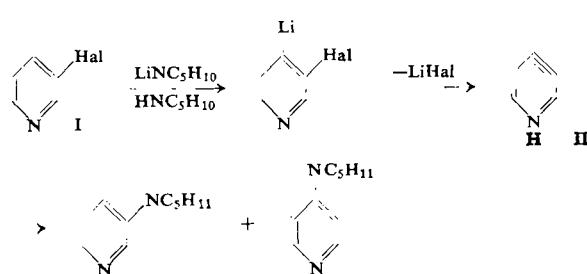
dingungen Hexacarbonyl-kobalt-eisen-cyclopentadienyl (II), schwarze Kristalle vom Fp 52–53°C. / Z. Naturforsch. 17b, 565 (1962) / -Ko. [Rd 342]

Über die Reaktionsweise von Bishalogenmethylzink-Verbindungen berichten G. Wittig und F. Wiegler. Bischlormethylzink (I), dargestellt aus Diazomethan und Zinkchlorid in Äther, reagiert bei -80°C mit Jod unter Spaltung der Zink-Kohlenstoff-Bindung zu Zinkjodid und Chlorjodmethan. Daneben läßt sich noch Methylenjodid isolieren; offenbar reagiert I mit Zinkjodid intermediär zu Bisjodmethylzink (II), aus dem dann mit Jod das Methylenjodid entsteht.



I und II erwiesen sich als gute Cyclopropanisierungsreagentien. Beispielsweise bildet sich zu 72% Norcaran, wenn man eine 0,5 m ätherische Lösung von I mit Cyclohexen 5 h kocht. Eine konzentrierte Lösung von II in Äther liefert bereits bei 2 h Erwärmen mit Cyclohexen Norcaran, und zwar in 73-proz. Ausbeute. Mit Cyclopenten entsteht Bicyclo-[3.1.0]-hexan. / Liebigs Ann. Chem. 656, 18 (1962) / -Sk. [Rd 343]

Über nucleophile Substitutionsreaktionen an Halogen-pyridinen berichten C. Kauffmann und F.-P. Boettcher. Bei der Einwirkung von Lithium-piperidin in Piperidin/Äther auf 3-Chlor- bzw. 3-Brom-pyridin (I) läßt sich 3- und 4-Piperidinopyridin im Verhältnis 48:52 isolieren. Bei beiden Umsetzungen dürfte intermediär das 3,4-Dehydro-pyridin (II) auftreten, an das sich dann Lithium-piperidin (oder Piperidin) addiert. 2,3-Dehydro-piperidin entsteht offenbar nicht, obwohl

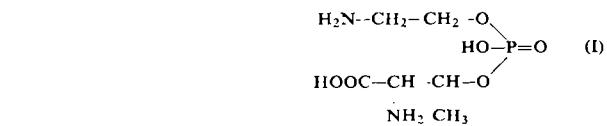


das Wasserstoffatom an C₂ azider ist als das an C₄. Beim 3-Fluor-piperidin beträgt das Isomerenverhältnis 96:4, woraus hier auf eine Substitution mit Additions-Eliminierungs-Mechanismus geschlossen wird. Auch die Umsetzungen von 4- und 2-Halogen-pyridinen mit Lithium-piperidin verließen erwartungsgemäß hauptsächlich oder ganz nach dem additiven Mechanismus der nucleophilen Substitution. / Chem. Ber. 95, 1528 (1962) / -Sk. [Rd 302]

Hadacidin, ein neuer Inhibitor der Purin-Biosynthese, der aus der Fermentationsflüssigkeit von *Penicillium frequentans* (Westling) isoliert und als N-Formyl-hydroxyamino-essigsäure (I) identifiziert wurde, ist von H. T. Shigeura und C. N. Gordon untersucht worden. Die in vitro Inkorporation radioaktiven Formiats, Glycins und Hypoxanthins in Adenylsäure wurde durch I inhibiert. Die Guanylsäure-Bildung wurde dagegen nicht gestört. Einen Einfluß von I auf die Aufnahme vorhandener vorgebildeter Basen in RNS konnte nicht festgestellt werden. Die Antitumoraktivität von I und seine strukturelle Beziehung zu Glycin läßt die Wirkung des Antibiotikums bei der Verwendung von Glycin und Formiat in der Nucleinsäure-Synthese wahrscheinlich erscheinen, wobei die Inosinsäure → Adenylbernsteinsäure → Adenylsäure-Stufe gehemmt wird. Nach H. T. Shigeura und C. N. Gordon wird von I die de novo-Biosynthese von Adenyl- und Desoxyadenylsäure inhibiert. Es konnte gezeigt werden, daß I die Adenylsuccinat-Synthetase, Inosin-5'-phosphat-L-aspartat-ligase, die aus *Escherichia coli* (Stamm B) isoliert wurde, stark hemmt und die Hemmung durch L-Asparaginsäure (II) aufgehoben werden kann. Hadacidin wetteifert mit II, dem natürlichen Substrat. Bei genügendem II-Überschub ist die Inhibition völlig reversibel. / J. biol. Chemistry 237, 1932, 1937 (1962) / -De. [Rd 324]

Die Coffein-Biosynthese in der Kaffeepflanze (*Coffea arabica*) wurde von L. Anderson und M. Gibbs unter Verwendung ¹⁴C-teilmarkierter Ausgangsstoffe (β -C vom Serin, α -C vom Glycin, Formaldehyd, Formiat, Methanol und Methyl-C vom Methionin) untersucht. Die Xanthin-Base des Coffeins wurde dabei aus denselben Vorstufen synthetisiert wie andere Purine. Xanthin wird in 7- oder 3-Methylxanthin überführt, dieses in Theobromin oder Coffein verwandelt. N-1 und N-3-Methylgruppen wurden aus oben erwähnten Ausgangsstoffen (außer Methionin) gebildet. Licht (Bestrahlung) hat einen signifikanten Einfluß, so läßt sich ¹⁴CO₂-Inkorporation am C-6 durch Belichten um das 2,5-fache steigern. / J. biol. Chemistry 237, 1941 (1962) / -De. [Rd 321]

L-Threonin-äthanolamin-phosphat (I) wurde von H. Rosenberg, A. H. Ennor, D. D. Hagerman und S. Sugai aus der Forelle (*Salmo irideus*) und dem Lungengfisch (*Neoceratodus*) isoliert, wozu die Perchlorsäure-Extrakte bei pH 7,5 an Austauschersäulen fraktioniert wurden. I, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}$, Fp (nach anfänglichem Schäumen bei 151°C) 176°C (Zers.).



$[\alpha]_{D}^{22} = -37,3^\circ$ ($c = 0,94$ in Wasser), wurde in 0,009% Ausbeute erhalten. I stimmt in seinen physikalischen Daten (Fp, $[\alpha]$, IR-Spektrum, 2-dimensionalem Papierchromatogramm) mit synthetischem I überein. / Biochem. J. 84, 536 (1962) / -De. [Rd 322]

Die Rolle von 3,4-Benzpyren bei der Carcinogenese durch Tabakrauchkondensate wurde von F. J. C. Roe untersucht. In 5 Untersuchungsgruppen von je 20 männlichen und weiblichen Mäusen wurde die Erzeugung des ersten Tumors, Papilloms und bösartigen Hauttumors in jeder Gruppe getestet, wozu ein 20-proz. Rauchkondensat in Aceton, dem eine „normale“ Dosis 3,4-Benzpyren (I) (0,025 µg) sowie 0,06 µg, 0,25 µg und 1,25 µg I zugesetzt waren und als Vergleich 1,25 µg I in Aceton ohne Rauchkondensat auf die Haut aufgetragen wurden. Innerhalb von 68 Wochen wurden insgesamt 5, 12, 51, 255 und 255 µg I aufgetragen. Vergleiche der Wirkungen ergaben für unverfälschte Rauchkondensate eine höhere Cancerogenität als für Aceton-Lösungen mit der 50-fachen Menge I und mit steigendem I-Zusatz eine Summierung der Wirkungen. Es muß angenommen werden, daß Rauchkonzentrate beträchtliche carcinogene Substanzen in den phenolischen und möglicherweise auch in anderen Fraktionen enthalten. / Nature (London) 194, 1089 (1962) / -De. [Rd 323]