

einer volumetrischen Adsorptionsapparatur ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D_e$  ermittelt. Dieser beschreibt den Gesamttransport (Knudsen- und Oberflächendiffusion), der unter dem Einfluß eines Gradienten des chemischen Potentials stattfindet. In einer Versuchsreihe (B) wird das System von vornherein bei demselben Gleichgewichtsdruck mit  $\text{CO}_2$  belegt und dann die Gasphase mit  $^{13}\text{CO}_2$  indiziert. Aus dem massenspektrometrisch verfolgten zeitlichen Ablauf des Austauschvorganges wird ein Selbstdiffusionskoeffizient  $D^*$  ermittelt. Andererseits kann aus den Adsorptionsisothermen die Abhängigkeit der Aktivität von der Oberflächenbelegung

entnommen werden. Hierdurch ist es möglich an diesem besonders einfachen System die Gültigkeit der Beziehung von Darken [5] bzw. Hartley-Crank [6] zu prüfen. Aus einem Vergleich von  $D_e$  und  $D^*$  ergibt sich, daß diese Gleichung in dem untersuchten Bereich der Oberflächenbelegung 0,5 bis 0,85 erfüllt ist [7].

[VB 662]

[5] F. S. Darken, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. 175, 148 (1948).

[6] G. S. Hartley u. I. Crank, Trans. Faraday Soc. 45, 801 (1949).

[7] R. Haul u. M. Müller, Z. Naturforsch. a. (im Druck).

## RUNDSCHAU

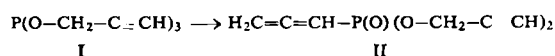
**Ladungsaustausch zwischen Kohlenwasserstoff und Edelgas** fordern T. O. Tiernan und J. H. Futrell als Primärreaktion bei der Radiolyse von Propan-NO-Gemischen in Gegenwart eines Edelgas-Überschusses. Darauf folgen Ion-Molekül-Reaktionen mit Hydridübertragung. Experimente mit  $\text{C}_3\text{D}_8$  zeigen, daß sich Äthan und Acetylen in bimolekularen Prozessen bilden, während Methan, Äthylen und Propylen hauptsächlich durch monomolekulare Zerfallsreaktionen entstehen. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 40T. / -Hz. [Rd 377]

**Die Reaktion zwischen H-Atomen und molekularem Sauerstoff** haben R. J. Myers jr. und R. T. Meyer untersucht, wobei die stationäre Konzentration des OH-Radikals durch Mikrowellenabsorptionsmessungen verfolgt wurde. Die Konzentration der OH-Radikale liegt bei 0,1–1 Torr in der Größenordnung von  $10^{-7}$  Mol/l und ist dem Gesamtdruck umgekehrt proportional. Dies wird durch Strahlungsdesaktivierung des intermediär mit einer Lebensdauer von  $10^{-10}$  bis  $10^{-11}$  sec gebildeten Komplexes  $\text{HO}_2^*$  erklärt; schließlich wird durch eine termolekulare Kettenabbruchreaktion Wasser gebildet. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 17T / -Hz. [Rd 378]

**Schnelle Redoxreaktionen** studierten mit Hilfe von rotierenden Scheibenelektroden Z. Galus und R. N. Adams. Scheibenelektroden aus Pt und aus Kohlenstoff lassen sich leicht herstellen und sind vielseitig anwendbar; die theoretischen Grenzstrombeziehungen lassen sich experimentell leicht verifizieren und der konvektive Massentransport ist zur Messung größerer Reaktionsgeschwindigkeiten ausreichend rasch. Es wurde die Geschwindigkeit der Reaktionen  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  und  $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$  gemessen. 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 7T / -Hz. [Rd 379]

**Kalium-p-phenylazophenolat als Reagens auf Alkylhalogenide** studierten E. O. Woolfolk, E. Donaldson und M. Payne. Das Salz reagiert in Dimethylformamid oder Dimethoxyäthan bei Raumtemperatur oder leichtem Erwärmen so gleich mit prim. und sek. Halogeniden, Halogenestern, -hydrinen, -ketonen, -äthern und Chloroformiaten unter Bildung kräftig farbiger Äther mit charakteristischem Fp. Eine Reaktion findet auch mit 1-Brom-4-nitrobenzol und 1-Brom-2,4-dinitrobenzol statt, keine Reaktion jedoch mit Cyclohexylbromid, tert. Halogeniden, aromatischen Brom- oder Jod-Verbindungen und mit 1,2- und 1,3-Brom-nitrobenzol. Die Ausbeuten liegen meist zwischen 70 und 95 % / J. org. Chemistry 27, 2653 (1962) / -Ma. [Rd 346]

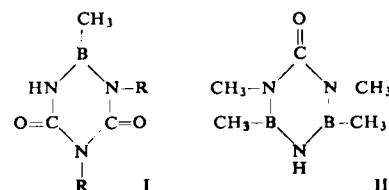
**Tri-2-propinylphosphit (I)** lagert sich nach V. Mark bereits bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden zu Di-2-propinyl-1,2-propadienylphosphonat (II) um:



Die Struktur von II wurde durch das  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektrum und das IR-Spektrum sichergestellt.  $\alpha$ -Alkyl-substitu-

ierte Tripropinylphosphite lagern sich rascher um als das nicht substituierte I, während Tri-2-buten-1-yl-phosphit (Methyl-Substitution in  $\gamma$ -Stellung) langsamer in den Allenphosphonsäureester übergeht. Offenbar verläuft die Reaktion als intramolekulare nucleophile Substitution unter Allyl-Umlagerung ( $\text{S}_{\text{N}}1'$ -Mechanismus). / 142. Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1962, 4N / -Ko. [Rd 383]

**Über Umlagerungen in der Borazol-Reihe** berichten J. L. Boone und G. W. Willcockson. Die Umsetzung zwischen B-Trimethylborazol und Benzoylchlorid ergibt nicht das erwartete N-benzoylierte Borazol, sondern Trimethylboroxol und Benzonitril. Mit Isocyanaten reagiert B-Trimethylborazol zu Derivaten des 1-Bora-2,4,6-triaza-cyclohexandion-(3,5) (I). Polymere dieses Strukturtyps lassen sich durch Umsetzung des Borazols mit Tolylen-2,4-diisocyanat darstellen.



Aus B-Trimethylborazol und N,N'-Dimethylharnstoff wurde II, ein Derivat des 1,3-Dibora-2,4,6-triaza-cyclohexanon-(5), dargestellt. / 142. Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1962, 6N / -Ko. [Rd 385]

**Silylgerman,  $\text{H}_3\text{Si}-\text{GeH}_3$  (1)**, stellten A. G. McDiarmid, M. Abedini, E. J. Spanier, J. V. Urenovitch und C. H. VanDyke dar, indem sie ein Gemisch aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{GeH}_4$  einer elektrischen Entladung aussetzten. Es schmilzt bei  $-119,7^\circ\text{C}$  und siedet bei  $+7^\circ\text{C}$ . - Disilanylfluorid,  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{F}$  (2), Fp  $-100,4^\circ\text{C}$ , Kp  $-10,0^\circ\text{C}$ , wurde aus Tris-disilanylamin und  $\text{BF}_3$  bei niedriger Temperatur synthetisiert. Disilanylchlorid bzw. -bromid wurden in reiner Form aus Disilan und HCl bzw. HBr in Gegenwart des entspr. Aluminiumhalogenids gewonnen. Läßt man Disilanylchlorid mit Dimethylamin reagieren, so entsteht Dimethylamino-disilan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{Si}_2\text{H}_5$  (3), Kp  $65,8^\circ\text{C}$ . (3) disproportioniert leicht in  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und 1,2-Bis-dimethylamino-disilan (4), Kp  $129,3^\circ\text{C}$ .



Werden Disilanylchlorid und Silyljodid gemeinsam hydrolysiert, so entsteht Siloxy-disilan,  $\text{H}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}_2\text{H}_5$ , Kp  $43^\circ\text{C}$ . Pentamethyl-disilanylisocyanat,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{NCO}$ , wurde aus dem entspr. Chlorid und Silbercyanat dargestellt. / 142. Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1962, 15N / -Ko. [Rd 388]

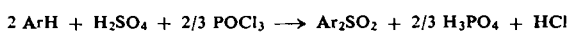
**Dichloro-nitrosylnickel,  $\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}_2$ , I**, erhielten C. C. Addison und B. F. G. Johnson bei der Reaktion von Nickelcarbonyl mit Nitrosylchlorid in der Gasphase, wobei Argon als Verdünnungsmittel diente. I ist bis  $150^\circ\text{C}$  stabil, zersetzt sich bei höheren Temperaturen unter Entwicklung von Stickoxyd und

ist paramagnetisch,  $\chi_g = 4,120 \cdot 10^{-5}$  cgs-Einheiten (entspr. 2 ungepaarten Elektronen des Ni-Atoms). I bildet mit Triphenylphosphin bei 100°C tiefblaue Nadeln von  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}$ . Mit Lösungsmitteln, die als Liganden des Ni vorliegen können, tritt Zerfall unter NO-Abgabe ein. / Proc. chem. Soc. 1962, 305 / -De. [Rd 372]

**Metallkomplexe des Hexamethyl-phosphoroxotriamids** untersuchten J. T. Donoghue und R. S. Drago. In den kationischen Komplexen  $\text{ZnX}_4^{2+}$ ,  $\text{CoX}_4^{2+}$  und  $\text{NiX}_4^{2+}$  ( $\text{X} = \text{O}=\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ) sind die Metallatome auf Grund von IR-Untersuchungen mit dem Sauerstoff des substituierten Phosphoroxotriamids koordiniert. Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan zeigen, daß die Perchlorate 2:1-Elektrolyte sind. Die Elektronenspektren des Co- und Ni-Komplexes sind den Spektren der entspr. Tetrachloro-Komplexe sehr ähnlich. Da diese tetraedrisch gebaut sind, wird auch für die Hexamethyl-phosphoroxotriamid-Komplexe auf tetraedrischen Bau geschlossen. Hierfür spricht ferner das magnetische Moment dieser Komplexe sowie die röntgenographisch nachgewiesene Isomorphie der Perchlorate mit der entspr. tetraedrischen  $\text{Zn}(\text{II})$ -Verbindung. / 142. Meeting Amer. chem. Soc., Sept. 1962, 4N / -Ko. [Rd 384]

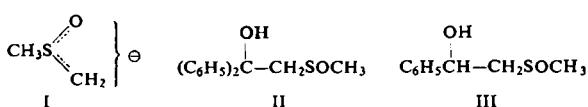
**Die genaue Struktur des Furans** bestimmten B. Bak et al. aus den Mikrowellenspektren von Furan sowie deuterierten und  $^{13}\text{C}$ - und  $^{18}\text{O}$ -substituierten Furanen. Die Spektren wurden mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine ausgewertet. Die Struktur ist:  $\text{O}-\text{C}_2$   $1,362 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $\text{C}_2-\text{C}_3$   $1,361 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $\text{C}_3-\text{C}_4$   $1,431 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $\text{C}_2-\text{H}_2$   $1,075 \pm 0,0015 \text{ \AA}$ ,  $\text{C}_3-\text{H}_3$   $1,077 \pm 0,0018 \text{ \AA}$  und die Winkel  $\text{C}_1-\text{O}-\text{C}_2$   $106^\circ 33' \pm 4'$ ,  $\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_3$   $110^\circ 41' \pm 4'$ ,  $\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4$   $106^\circ 03' \pm 4'$ ,  $\text{O}-\text{C}_2-\text{H}_2$   $115^\circ 55' \pm 8'$ ,  $\text{C}_4-\text{C}_3-\text{H}_3$   $127^\circ 57' \pm 8'$ . / J. Molecular Spectroscopy 9, 124 (1962) / -Hz. [Rd 380]

**Die Synthese von Arylsulfonen** durch direkte Sulfonierung in Gegenwart von  $\text{POCl}_3$  beschreiben J. A. Bradley, D. F. Kruse und W. A. De Luca. Diese Arbeitsweise ermöglicht einen Einstufenprozeß:



Die Ausbeuten sind günstig.  $\text{SOCl}_2$  ist weniger wirksam als  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$  nur schwach aktiv. Alkylgruppen steigern. Halogene erniedrigen die Ausbeuten. Erhöhung des  $\text{POCl}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Verhältnisses begünstigt die Ausbeute, Zunahme des  $\text{ArH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Verhältnisses hat wenig Einfluß. Die 1. Reaktionsstufe, die Bildung einer Sulfonsäure, wird von  $\text{SOCl}_2$  und sehr stark von  $\text{PCl}_3$  aktiviert. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 320 / -Ma. [Rd 376]

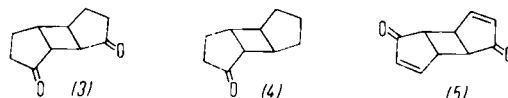
**Über Synthese und Reaktionen des Methylsulfinyl-carbanions** berichten E. J. Corey und M. Chaykovsky. Lösungen des Methylsulfinyl-carbanions (I) sind einfach in Form des Na-Salzes durch Einwirkung gepulverten Na-Hydrids auf überschüssiges trockenes Dimethylsulfoxyd (500–600 ml/Mol NaH) bei 65–70°C unter  $\text{N}_2$  herstellbar. Auch  $\text{NaNH}_2$  ist verwendbar. LiH liefert das Li-Salz. Das Carbanion ist sehr reaktionsfähig und erlaubt eine Reihe interessanter Umsetzungen. Die Bildung des Anions wird durch die Reaktion mit Benzophenon zum Hydroxysulfoxyd (II, Fp 148–148,5°C; Ausbeute 86%), und mit Benzaldehyd zum Diastereomeren-Gemisch (III, Fp 78–123°C) bestätigt. I ist stark basisch, wie



die schnelle Reaktion mit Triphenylmethan unter Bildung einer tiefroten Lösung des Triphenyl-carbanions zeigt. Die Reaktionsfähigkeit von I reicht zur Überführung von Phosphoniumsalzen in Ylide aus und ermöglicht eine Abwandlung der Wittig-Reaktion. Chlorbenzol reagiert mit I im Über-

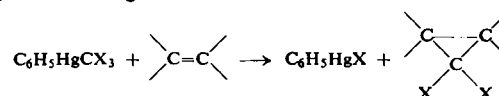
schuß (6,7 Äquivalente) zu Methylbenzylsulfoxyd (Fp 55–56°C), mit geringerem Überschuß (2,5) zu Methylbenzhydrilsulfoxyd (Fp 115–116°C). / J. Amer. chem. Soc. 84, 866 (1962) / -Ma. [Rd 349]

**Zwei Photodimere des 2-Cyclopentenons** (1) stellte P. E. Eaton dar. Beim Belichten von (1) in Lösung oder in Substanz (Pyrex-Kammer, Hg-Lampe) entstanden die beiden Dimeren (2) (Kopf-Schwanz; Fp 125–126,5°C; 49%) und (3) (Kopf-Kopf; Fp 66–67°C; 45%). In Gegenwart von Cyclopenten bildete sich das tricyclische Monoketon (4) (67%). Alle drei Verbindungen wurden durch Wolff-Kishner-Reduktion in cis-trans-cis-Tricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]decan überführt. Baeyer-Villiger-Oxydation der Dimeren ergab die entspr. Dilactone, deren Stereochemie durch NMR-Spektroskopie festgelegt werden konnte. Damit steht auch die Konfiguration von (2)



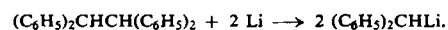
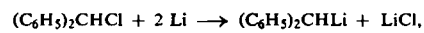
und (3) fest. Das bis-Äthylenketal von (2) wurde mit Pyridiniumbromid-Perbromid dibromiert und dann mit K-tert-Butylat in Dimethylsulfoxyd zum ungesättigten Ketal dehydrohalogeniert, das bei der sauren Hydrolyse das Dien-dion (5) (40% bez. auf (2)) lieferte. Durch Hydrierung von (5) entstand wieder (2). Ozonolyse mit anschließender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Behandlung und Veresterung überführte (5) in cis-trans-cis-Cyclobutan-tetracarbonsäure-tetramethylester. / J. Amer. chem. Soc. 84, 2344, 2454 (1962) / -Ku. [Rd 367]

**Eine neue Methode zur Herstellung von Dihalogencarbenen** geben D. Seyferth, J. M. Burlitch und J. K. Heeren an. Beim Kochen einer benzolischen Lösung von Phenyl-(trihalogenmethyl)-quecksilber mit einem Überschuß eines Olefins fällt allmählich Phenylquecksilberhalogenid aus und das gebildete Dihalogencarben reagiert mit dem Olefin:

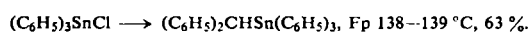
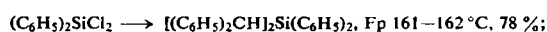


Die Umsetzung von Phenyl-tribrommethyl-quecksilber mit Cyclohexen lieferte auf diesem Wege 7,7-Dibrom-bicyclo-[4.1.0]heptan mit 88% Ausbeute. Mit der Chlorverbindung verläuft die Reaktion wesentlich langsamer. Die Methode vermeidet alkalische Bedingungen, gibt sehr hohe Ausbeuten und erlaubt eine Wiederverwendung des Phenyl-Hg-halogenids zur Herstellung neuen Ausgangsmaterials. / J. org. Chemistry 27, 1491 (1962). -Ma. [Rd 348]

**Eine neue Synthese von Diphenylmethyl-lithium** beschrieben C. Tamborski, G. J. Moore und E. J. Soloski. Benzhydriylchlorid und sym. Tetraphenyläthan reagieren mit Li-Metall in Tetrahydrofuran unter Bildung roter Lösungen von Diphenylmethyl-Li



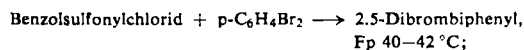
Die Umsetzungen werden unter  $\text{N}_2$  vorgenommen und dauern 18 bis 22 h. Die Ausbeute wird auf Grund der weiteren Umsetzung bestimmt. Beispiele:



Chem. and Ind. 1962, 696 / -Ma.

[Rd 347]

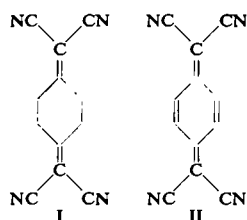
Eine neue homolytische aromatische Substitution durch Radikale aus Sulfonylhalogeniden beschreiben P. J. Bain, E. J. Blackmann, W. Cummings, S. A. Hughes, E. R. Lynch, E. B. McCall und R. J. Roberts, Zersetzung von Benzolsulfonylchlorid in siedendem Biphenyl (4 h, 255°C) gibt unter SO<sub>2</sub>- und HCl-Entwicklung mit 75 % Ausbeute ein Gemisch der Terphenyle (47 % o-, 28,5 % m- und 24,5 % p-). Aromatische Disulfonylchloride und Sulfonylbromide sowie Alkansulfonylchloride reagieren ähnlich. Es handelt sich um eine freie Radikalsubstitution aromatischer Verbindungen, die auf der thermischen Homolyse der Sulfonylhalogenide beruht. Mehrere Metalle und deren Salze wirken auf die Zersetzungsreaktion katalytisch. Beispiel:



Chem. and Ind. 1962, 186 / -Ma.

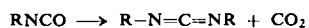
[Rd 350]

Über Synthese und Eigenschaften von 7.7.8.8-Tetracyanchinodimethan, in dem die Doppelbindung von Tetracyanäthylen durch ein konjugiertes System ersetzt ist, berichten D. S. Acker und W. R. Hertler. Malodinitril kondensiert mit 1.4-Cyclohexandion zu 1.4-Bis-(dicyanmethylen)-cyclohexan(I), Fp = 216–217°C, dessen Behandlung mit Pyridin und N-Bromsuccinimid oder Br<sub>2</sub> Tetracyanchinodimethan (II), C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, Fp = 293–295°C (Zers.), rostfarbene Kristalle, Ausbeute 84 %, gibt. II ist eine starke π-Säure, die stabile



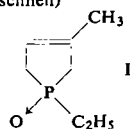
Anionradikalsalze vom Typ M<sup>+</sup>II<sup>-</sup> und eine neue Klasse von Komplexsalzen, M<sup>+</sup>(II<sup>-</sup>) (II), die formal neutrales II enthalten, bilden. II ist leicht zu einem Anionradikal oder zu p-Phenylendimalonitril reduzierbar. Letzteres wird mit siedendem wäßrig-methanolischem HCl und J<sub>2</sub>-Behandlung des Tetraester-di-Na-Salzes in 7.7.8.8-Tetrakis-(methoxycarbonyl)-chinodimethan übergeführt. Die Chinodimethane geben zahlreiche 1.6-Additionsreaktionen. Primäre und sekundäre Amine reagieren mit II zu 7-Amino-7.8.8-tricyanchinodimethanen oder 7.7-Diamino-8.8-dicyanchinodimethanen. / J. Amer. chem. Soc. 84, 3370, 3374, 3387 (1962) / -Ma. [Rd 373]

Eine neue Synthese von Carbodiimiden beschrieben T. W. Campbell, J. J. Monagle, V. S. Foldi und H. F. McShane. Zusatz einer katalytischen Menge gewisser Phosphorinnoxide, wie I, zu Isocyanaten bewirkt bei mäßiger Temperatur schnelle Selbstkondensation unter Austritt von CO<sub>2</sub> und Bildung von Carbodiimid:



Es lassen sich stark reaktionsfähige Carbodiimide herstellen, wie 4.4'-Dinitrodiphenyl-carbodiimid, die früher unzugänglich waren. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. Die Reaktion ist reversibel und hat eine niedrige Aktivierungsenergie. Sie verläuft in 2 Stufen, wobei in der 2., schnellen, der Katalysator regeneriert wird:

- 1.)  $\text{RNCO} + \text{R}'_3\text{P} \rightleftharpoons \text{RN-PR}'_3 + \text{CO}_2$  (langsam)
- 2.)  $\text{RNPR}'_3 + \text{RNCO} \rightleftharpoons \text{RNCNR} + \text{R}'_3\text{PO}$  (schnell)



Phosphorinnoxide wirken allgemein als Katalysator, doch sind solche des Typs I am aktivsten. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 57 O / -Ma.

[Rd 375]

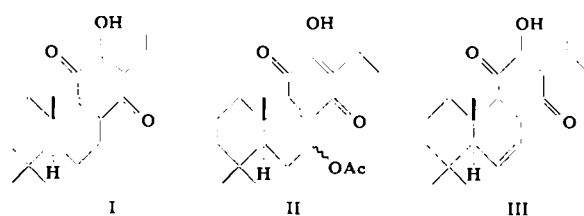
Mehrkernige Aromaten durch photochemische Cyclisierung von Diarylpolyenen erhielt G. F. Fonken. Aus 1.4-Diphenylbutadien-(1.3) (I) entstand bei Belichtung unter Luft (verd. ätherische Lösung, Hg-Hochdrucklampe) ein Gemisch von Polymeren, Isomeren von I und 1-Phenyl-naphthalin in 50 % Ausbeute. 1.6-Diphenylhexatrien-(1.3.5) lieferte Chrysen (ca. 15–25 %). / Chem. and Ind. 1962, 1327 / -Ku. [Rd 366]

(+)-12-Acetoxy-cis-9-octadecen-1-ol (I), ein neuer hochwirksamer Sexuallockstoff für männliche Schwammspinner (*Porthetria dispar*) wurde von M. Jacobson und W. A. Jones synthetisiert und als „Gyplur“ bezeichnet. I wurde aus Ricinoleinsäure (12-Hydroxy-cis-9-octadecensäure) durch Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>, Acetylierung mit Acetylchlorid zum 1.12-Diacetat und Verseifung der primären Hydroxylgruppe in 56 % Ausbeute (bez. auf Säure) dargestellt: I, farblose viskose Flüssigkeit, K<sub>p0,5</sub> = 185°C, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4607, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +7,4° (c = 1,0; Chlf.), im UV-Licht blau fluoreszierend. Die analoge trans-Verbindung wurde in 28 % Ausbeute durch Isomerisierung mit NaNO<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> synthetisiert (K<sub>p0,5</sub> = 178°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4625, im UV-Licht schwach blau fluoreszierend). Propoxy- und Butoxy-Homologe von I sind völlig unwirksam. / J. org. Chemistry 27, 2523 (1962) / -De. [Rd 326]

D-Fucosamin, ein seltener Amino Zucker, wurde von N. Sharon, I. Shif und U. Zehavi aus *Bacillus subtilis* isoliert. Aus dem Trichloressigsäure-Extrakt von *B. subtilis*-Zellen wurde ein Polysaccharid isoliert, hydrolysiert und an Dowex-50 getrennt, wobei mehrere Morgan-positive Substanzen anfielen. Von diesen konnten Glucosamin und Galactosamin leicht identifiziert werden, die dritte Substanz, mit R<sub>Glucosamin</sub> = 1,9 konnte Fucosamin sein. Kristallisiertes Material zeigt den Fp 177–183°C (Zers.), positive Rotation, war reduzierend und Ninhydrin-positiv. Es erwies sich endlich im Papierchromatogramm in verschiedenen Lösungsmitteln als D-Fucosamin und war mit authentischem Material übereinstimmend. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 4C / -De. [Rd 371]

1.2-Dimethoxy-myo-inositol (I) wurde von M. L. Wolfrom und L. M. Pande synthetisiert, wobei sie die Eigenschaften der Salpetersäureester ausnutzten, sehr stabil zu sein und doch leicht reaktiv abgespalten zu werden. 1.2-Isopropyliden-myo-inositol wird zum 1.2-Isopropyliden-myo-inositol-tetranitrat (2) (Fp = 102–103°C) umgesetzt. Mit 50 % wäßriger Essigsäure wird (2) zum Myo-inositol-3.4.5.6-tetranitrat (3) (Fp = 135–137°C) hydrolysiert. (3) wird mit Methyljodid und Silberoxyd zum 1.2-Dimethoxy-myo-inositol-3.4.5.6-tetranitrat (Fp = 103–104°C) methyliert und reaktiv in den gesuchten 1.2-Dimethoxy-myo-inositol (I) (Fp = 161–162°C) überführt. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 7D / -W. [Rd 382]

Die Konstitution von Royleanon, 9-Acetoxy-royleanon und 9-Dehydro-royleanon, drei Diterpenoidchinonen aus den Wurzeln des im Himalayagebiet heimischen Strauches *Inula royleana*, klärten O. E. Edwards, G. Feniak und M. Los auf. Auf Grund von Abbaureaktionen und der Synthese von Royleanon aus Ferruginol haben letzteres, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, Fp = 181,5 bis 183°C, orange Kristalle, [α]<sub>D</sub> + 134° (c 1,03), Acetoxy-



royleanon, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub> Fp = 208,5–212°C, [α]<sub>D</sub> -14° (c 1,07), und Dehydro-royleanon, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, Fp = 168–171°C, orange Platten, die Konstitution I, II und III. / Canad. J. Chem. 40, 1540 (1962) / -Ma. [Rd 374]