

neben der Sulfochlorierung stattfindet. Die 1.3-Disubstitution ist dabei erwartungsgemäß nicht so stark gehindert wie bei der Disulfochlorierung.

Bei der direkten Nitrierung von 1-Nitro-n-octan tritt ebenfalls keine geminale und vicinale Disubstitution ein. Zum Unterschied von der Sulfochlorierung ist hier die Disubstitution auch noch beim C-Atom 4 behindert. Erst vom fünften C-Atom an kann man wieder von einer etwa statistischen Verteilung des neu eintretenden Substituenten sprechen.

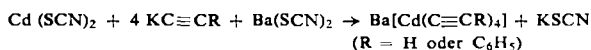
Die Stelle des Eintritts der zweiten Nitrogruppe wurde wieder gaschromatographisch ermittelt. Das 1.x-Dinitro-n-octan-Gemisch wurde durch die *Nefsch* Reaktion und anschließende Oxydation mit Kaliumpermanganat oder durch Behandeln der in Chloroform aufgeschlämmten Dinatriumsalze mit überschüssigem Ozon in die entsprechenden Ketocaprylsäuren übergeführt, die alle auch synthetisch hergestellt und in Form ihrer Methylester gaschromatographisch getrennt werden konnten.

[VB 681]

RUNDSCHAU

Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Produkten mit Hilfe der Gaschromatographie. Nach O. N. Hinsvark und P. B. Beltz wird die Probe zunächst bei 1000°C mit Kupferoxyd als Kontakt zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden bis zur vollständigen Verbrennung der Substanz in einem geschlossenen System zurückgehalten, anschließend mit Helium als Treibgas ausgetrieben und gaschromatographisch bestimmt. Durch Anwendung eines Doppelsäulensystems ist es möglich, isotherm zu arbeiten und Kohlendioxyd und Wasser direkt nebeneinander zu bestimmen, vorausgesetzt daß alle anderen Verbrennungsprodukte vorher eliminiert werden. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 20B / -Me. [Rd 447]

Acetylide des Cadmiums stellten R. Nast und C. Richers dar. Aus Cadmiumdiphenyl und Phenylacetylen bildet sich in Äther bei Zimmertemperatur Cadmium-bis-phenylacetylid, $\text{Cd}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$, das in den üblichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist. Die farblose, kristalline Substanz ist äußerst hydrolyseempfindlich. In flüssigem Ammoniak löst sie sich bei -34°C leicht, bei -78°C fällt sie als farblozes, kristallines Ammoniakat aus. Längeres Tempern bei 50°C ergibt wieder das ammoniak-freie Phenylacetylid. Das Ammoniakat kann auch aus Cadmiumamid und Phenylacetylen oder aus Cadmiumrhodanid und Kaliumphenylacetylid in flüss. NH_3 gewonnen werden. Versetzt man Cadmiumamid in flüssigem NH_3 mit Acetylen, so löst es sich unter Bildung von Cadmiumdiacetylid. Dieses ergibt beim Eindampfen Cadmiumcarbid CdC_2 . Behandelt man eine Lösung von Cadmiumrhodanid in flüss. NH_3 mit überschüssigem Kaliumhydrogenacetylid oder Kaliumphenylacetylid und gibt anschließend Bariumrhodanid zu, so erhält man die entspr. schwerlöslichen Barium-tetraalkinylcadmate:



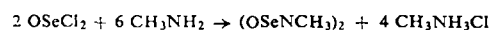
Z. anorg. allg. Chem. 319, 320 (1963) / -Ko. [Rd 496]

Zur Bestimmung von Uran(VI) eignet sich nach G. R. Rao und S. R. Sagi die Titration mit Eisen(II) in stark phosphorsaurem Medium. Das Fe(III)/Fe(II) -Redoxpotential fällt mit steigender H_3PO_4 -Konzentration scharf ab und wird schließlich kleiner als das U(VI)/U(IV) -Potential. Zur Uran-Bestimmung versetzt man 4–8 ml der U(VI) -Lösung mit 30–65 ml sirupöser Phosphorsäure und titriert bei Zimmertemperatur unter Schutzgas mit einer Lösung von Mohrschem Salz in 0,5 m H_2SO_4 . Der Endpunkt wird mit Methylenblau oder Thionin als Redoxindikator oder elektrometrisch bestimmt. Eisen(III) und Wolfram(VI) stören nicht, während Vanadin(V), Molybdän(VI) und Chrom(VI) stören. / Talanta 9, 715 (1962) -Ko. [Rd 457]

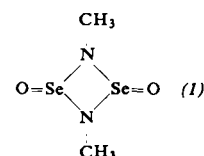
Die Ermittlung der Zusammensetzung von Komplexen nach der Jobschen Methode der kontinuierlichen Variation macht Schwierigkeiten, wenn außer dem Komplex AB_n auch eine der Komponenten A oder B bei der Meßwellenlänge absor-

biert. In diesem Falle hilft eine von E. Asmus, A. Bull und F. Wollsdorf ausgearbeitete Methode: Man nimmt die Spektren der wie üblich hergestellten Job-Mischungen auf. Diejenigen Mischungen, die mehr (farbigen) Liganden B enthalten als der Komplexzusammensetzung entspricht, zeigen einen isobestischen Punkt. Die Absorptionskurven der Mischungen mit einem Mindergehalt an B gehen hingegen nicht durch den isobestischen Punkt. Trägt man den Extinktionsmodul für die Wellenlänge des isobestischen Punktes gegen den Molenbruch von B auf, so erhält man zwei Geraden, deren Schnittpunkt die Komplexzusammensetzung angibt. / Z. analyt. Chem. 193, 81 (1963) / -Ko. [Rd 494]

Selenylmethylimid (1) erhielten J. Goubeau und U. Weser aus Selenoxychlorid und Methylamin in Methylenchlorid bei -35°C:



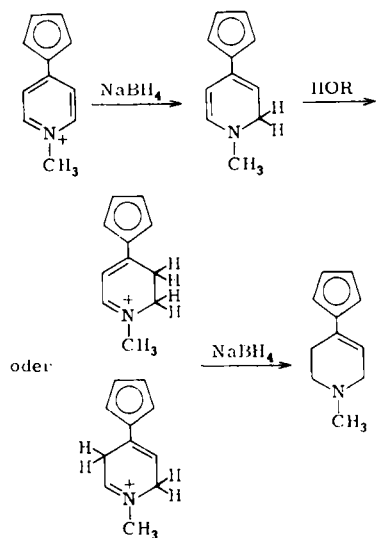
Die Ausbeute beträgt 12%. (1) ist dimer und bildet farblose Kristalle vom Fp -25 bis -23°C. Im flüssigen Zustand polymerisiert es bei langsamem Anwärmen auf 20°C zu einer dunkelroten Masse, deren Farbe von nebenher entstandenem elementarem Selen herrührt. Bei raschem Erwärmen auf 20°C zersetzt sich (1) explosionsartig unter Bildung von Selen und Säureamiden. Das IR-Spektrum spricht für folgende Struktur:



Z. anorg. allg. Chem. 319, 276 (1963) / -Ko. [Rd 495]

Zur Bestimmung der Deuterium-Konzentration in D_2O -angereichertem Wasser benutzen S. Amiel und M. Peisach die Kernreaktion $^{16}\text{O}(\text{d},\text{n})^{17}\text{F}$. Die Deuteronen werden dabei durch Stoß mit Neutronen auf die nötige Energie beschleunigt. ^{17}F ist ein Positronenstrahler ($t_{1/2} = 66 \text{ sec}$) und daher leicht durch die e^+ -Vernichtungsstrahlung zu identifizieren. Zur Deuterium-Bestimmung wurden Proben von 1 g angereichertem Wasser bis zur halben Sättigung (66 sec) im Reaktor IRR-1 (Nahal Soreq, Israel) bei Spaltspektrum-Neutronenflüssen zwischen $1,4$ und $6,7 \cdot 10^{11} \text{ n/cm}^2\text{sec}$ bestrahlt. Da nur schnelle Neutronen die benötigte hohe Rückstoßenergie übermitteln können, wurden langsame und epithermische Neutronen durch eine Cadmium-Abschirmung weitgehend weggefangen. Nach der Aktivierung mißt man sofort die γ -(Vernichtungs-) Strahlung der Probe sowie der gleichzeitig bestrahlten Blindprobe (natürliches Wasser). Der ^{17}F -Gehalt variiert bei nicht zu kleiner Deuterium-Konzentration linear mit dieser. Die sehr genaue Methode läßt sich auch zur Messung der Verteilung hochenergetischer Neutronen in wäßrigen Systemen (Reaktoren) benutzen. / Analytic. Chem. 34, 1305 (1962) / -Ko. [Rd 456]

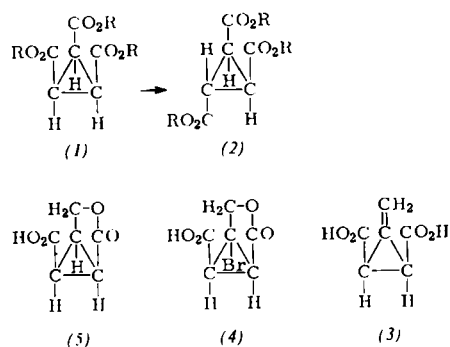
Den Mechanismus der Reduktion von Pyridinium-Ionen mit NaBH_4 untersuchten R. E. Lyle, P. S. Anderson, C. Spicer, S. S. Pelosi und D. A. Nelson. Die Reduktion von Pyridinium-Ionen mit NaBH_4 führt zu 1.2.5.6-Tetrahydropyridinen. Die 1. Stufe besteht in einer Einwirkung des Hydrid-Ions auf die 2- oder 6-Stellung des Pyridinrings, wie die UV-Absorption ergibt. Die Reduktion 3.5-disubstituierter Pyridinium-Ionen liefert stabile 1.2-Dihydropyridin-Derivate. Das Enamin-



System der 1.2-Dihydropyridine erleidet in einem polaren Lösungsmittel Protonierung durch Wasser oder Alkohol, und das protonierte Enamin wird anschließend durch NaBH_4 reduziert, wie spektroskopische und Isotopenuntersuchungen zeigten. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 15 Q / -Ma. [Rd 450]

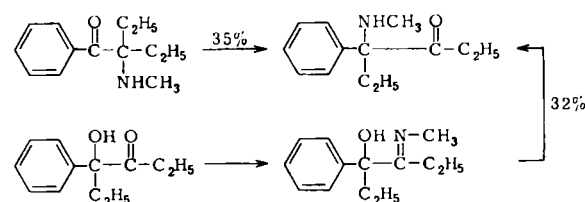
Eine neue Methode zur Decarboxylierung von Carbonsäuren beschreiben D. H. R. Barton und E. P. Serebryakov. Werden einer 5 %igen Suspension von Pb-Tetraacetat (1 Mol) in siedendem CCl_4 unter gleichzeitiger Belichtung eine primäre oder sekundäre Monocarbonsäure (1 Mol) und dann J_2 (1 Mol) zugesetzt, dann treten Decarboxylierung und Bildung der Nor-Jodide ein. Als Zwischenstufe kann ein Acylhypojodit, RCOOJ , angenommen werden. Beispiele: 12-Acetoxysearinsäure \rightarrow 11-Acetoxy-1-jodheptadecan, 82 %; 6-Benzamido-hexansäure \rightarrow 5-Benzamido-1-jodpentan, 63 %; Cyclohexan-carbonsäure \rightarrow Jodcyclohexan, 91 %; Pivalinsäure \rightarrow tert.-Butyljodid, 10 %; Benzoesäure \rightarrow Jodbenzol, 56 % und 1.4-Dijodbenzol, 17 %; 2-Naphthoesäure \rightarrow 2-Jodnaphthalin, 40 %; Adipinsäure \rightarrow 1.4-Dijodbutan, 33 %. / Proc. chem. Soc. 1962, 309 / -Ma. [Rd 455]

Die Synthese von cis-Cyclopropan-1.2.3-tricarbonsäure gelang M. G. Ertlinger und J. Kagan. 3-Methylen-cyclopropan-cis-1.2-dicarbonsäure (3) wurde mit wäßriger Bromlösung in 3-Brom-cis-3-hydroxymethyl-cyclopropan-cis-1.2-dicarbonsäurelacton (4), dieses durch Reduktion mit Natriumamalgam in cis-3-Hydroxymethylcyclopropan-cis-1.2-dicarbonsäurelacton (5) überführt. Hydrolyse des Lactons (5) mit



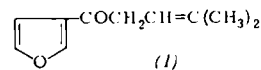
überschüssigem Alkali und Permanganat-Oxydation ergab in 10 % Ausbeute cis-Cyclopropan-1.2.3-tricarbonsäure (1). Umlagerung des cis-Trimethylesters mit Methylat führte zum bereits bekannten trans-Triester (2). Die dreifache Symmetrie des cis-Triesters wurde durch Röntgenbeugung bewiesen. Im Gegensatz zur trans-Säure mit $\text{pK}_a = 2,8, 4,1$ und $6,4$ sind bei der cis-Säure die Dissoziationsstufen auffallend weiter von einander getrennt: $\text{pK}_1 = 1,9$, $\text{pK}_2 = 4,5$, $\text{pK}_3 = 10,0$. / Chem. and Ind. 1962, 1574 / -Ho. [Rd 458]

Eine neue Umlagerung von α -Aminoketonen beschrieben C. L. Stevens, R. D. Elliott und B. L. Winch. Phenyl- α -aminoketone erleiden beim Erhitzen auf $200-240^\circ\text{C}$ Umlagerung des C-Gerüsts zu nichtkonjugierten Aminoketonen, wobei als Zwischenprodukt wahrscheinlich ein nichtkonjugiertes Hydroxyimin auftritt, das durch Entzug eines Amin-H und Wanderung einer Alkylgruppe entsteht. Das Hydroxyimin kann sich dann durch Entzug eines Hydroxyl-Protons mit Alkali und Wan-



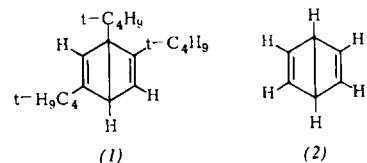
derung der Phenylgruppe umlagern. Die Notwendigkeit eines Amino-H ergibt sich aus der Inaktivität tert. Aminoketone. Nichtkonjugierte Hydroxyketone konnten durch Erhitzen mit CH_3NH_2 auf 200°C in die nichtkonjugierten Aminoketone übergeführt werden, ein Hinweis für die angenommene Hydroxyimin-Zwischenstufe. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 13 Q / -Ma. [Rd 448]

Die Konstitution von Egomaketon, einem neuen Furanketon aus *Perilla frutescens* Brit., klärten T. Ueda und Y. Fujita auf. Das aus dem ätherischen Öl isolierte Keton, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ($\text{Kp}_{20} = 122-126^\circ\text{C}$; $d_4^{20} 1,0097$; 2.4-Dinitrophenylhydrazon $\text{Fp} = 145^\circ\text{C}$; Oxim $\text{Fp} = 80-81^\circ\text{C}$) gab beim Abbau mit Amyl-



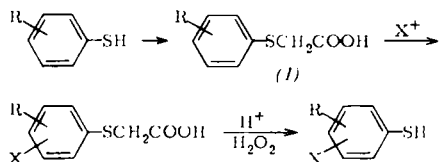
nitrit-Na β -Furoinsäure, bei der KMnO_4 -Oxydation Aceton und bei der katalytischen Hydrierung Perillaketon, so daß die Verbindung β -Dehydroperillaketon (1) ist. / Chem. and Ind. 1962, 1618 / -Ma. [Rd 451]

1.2.5-Tri-tert.butylbicyclo[2.2.0]hexadien, als ersten Vertreter der Klasse der Dewar-Benzole, synthetisierten und isolierten E. E. van Tamelen und S. P. Pappas. Bestrahlung von 1.2.4-Tri-tert.butylbenzol in Äther mit einer UV-Hg-Lampe führte den aromatischen Kohlenwasserstoff in einen neuen Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$, über, der durch Dünnschichtchromatographie abgetrennt und bei Raumtemperatur und 10^{-7} mm destilliert wurde. UV-Absorption und protonenmagnetisches



Resonanzspektrum stehen mit der angenommenen nichtplanaren Konstitution (1) in Einklang. Anderen möglichen Strukturen kommt den experimentellen Befunden nach keine oder nur geringe Wahrscheinlichkeit zu. Untersuchungen über Herstellung und Nachweis von Dewar-Benzol (2) selbst sind im Gange. / J. Amer. chem. Soc. 84, 3789 (1962) / -Ma. [Rd 453]

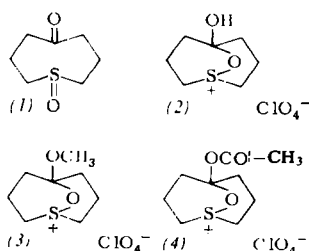
Die elektrophile Substitution von Arylthiolen untersuchten D. Walter und J. Leib. Phenyl-mercaptoessigsäure (1) wird von H₂O₂-Mineralsäure leicht zu Thiophenol gespalten, was einen neuen Weg zur Herstellung substituierter Thiophenole aus Thiophenol-Vorstufen eröffnet:



Ringbromierung von (1) und der 3-Tolylmercaptoessigsäuren verlief mit Br₂-Essigsäure am besten, Ringchlorierung gelang in allen Fällen, ausgenommen bei p-Tolylmercaptoessigsäure, mit SO₂Cl₂ in Gegenwart von SbCl₅, Ringacylierung erfolgte nach Friedel-Crafts in einem Nitrobenzol-CS₂-Gemisch. Die Ausbeuten an ringsubstituierten Aryl-mercaptoessigsäuren lagen meist hoch. Bei der Halogenierung von Aryl-mercaptoessigsäuren trat neben Ringsubstitution noch Halogenierung des S-Atoms und der Essigsäure-Seitenkette ein. Die substituierten Aryl-mercaptoessigsäuren gaben bei der genannten Spaltung Halogenarylthiole in ausgezeichneten Ausbeuten, Acylarylthiole mit mäßigen Ausbeuten. Ein Überschuß von H₂O₂ führte zu hohen Ausbeuten an substituierten Aryldisulfiden. / 142. Meeting Amer. chem. Soc. 1962, 31 Q / -Ma. [Rd 449]

Zellfreie Extrakte aus TMV-infizierten Tabakblättern synthetisieren infektiöse Ribonucleinsäure. Y. T. Kim und S. G. Wildman gewannen zellfreie DNS-Gele durch sanftes Reiben des Mesophylls in Anwesenheit starker Dicarboxylsäure-Puffer (z. B. Maleinsäure), wobei die Zellkerne aufgelöst und DNS in hochpolymerem, fibrösem Zustand freigesetzt wird. DNS-ase zerstört diese Gele schnell, RNS-ase wirkt nicht ein. Die Lösung wurde bei 0°C homogenisiert und zentrifugiert. Der Überlauf und der Überlauf von sechs nachfolgenden Waschungen mit Pufferlösung wurden gesammelt und zu Impfungen bei Blättern von *Nicotiana glutinosa* verwendet. Der letzten Waschlösung wurden kristalline DNS-ase und MgCl₂ zugesetzt und eine Stunde bei 21°C stehengelassen. Die Anzahl der lokalen Infektionen sank von 394 beim 1. Überlauf auf 14 beim 5. Überlauf und stieg nach der DNS-ase-Behandlung wieder auf 73 an. Proben eines anderen Überlaufs wurden mit ATP, GTP, UTP und CTP versetzt und 1 h bei 21°C belassen: Die Zahl der Infektionen verdoppelte sich. Nachträgliche Behandlung des Überlaufs mit RNS-ase reduzierte die Infektionszahlen auf ca. 7%. Es ist nicht entschieden, ob DNS aus den zellfreien Extrakten neue TMV-RNS synthetisiert oder die DNS-Fasern nur als „Fallen“ dienen, in denen die Vermehrung stattfinden kann. / Biochem. Biophys. Res. Com. 5, 394 (1962) / -W. [Rd 429]

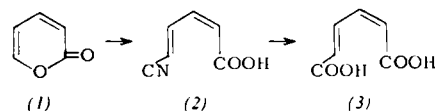
Transannulare Sulfoxyd-Keton-Reaktionen in einem mittleren Ringsystem untersuchten N. J. Leonard und C. R. Johnson. 1-Thiacyclooctanon-(5)-oxyd-(1) (1), in ausgezeichneter Ausbeute aus 1-Thiacyclooctanon-(5) mit NaJO₄ in Wasser erhältlich, gibt mit 70%iger HClO₄ durch transannulare O-Alkylierung, unter Protonierung des Carbonyl-O, das bicyclische Salz (2), 5-Hydroxy-9-oxa-1-thionibicyclo[3.3.1]nonan-Perchlorat (Fp = 106,5 °C (Zers.)), das mit 2,2-Dimethoxypropan in Aceton die 5-Methoxy-Verbindung (3) (Fp = 150–152°C (Zers.)), mit Acetanhydrid das 5-Acetoxy-Derivat (4) (Fp = 107–109°C (Zers.)), liefert. Die Konstitutionen stehen mit IR-Absorption, protonenmagnetischer



Resonanz, kinetischen und ¹⁸O-Austausch-Daten in Einklang. Das Acetat (4) bildet mit Wasser (1) zurück. / J. Amer. chem. Soc. 84, 3701 (1962) / -Ma. [Rd 452]

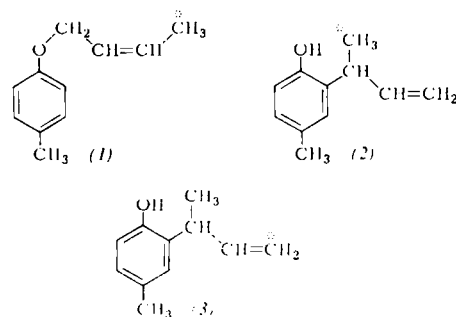
2-Methyl-6-tritio- und 6-Methyl-5.6.7-tritritio-1.4-naphthachinol-bis-dinatriumphosphate als radioaktive Drogen wurden von K. J. M. Andrews, F. Bultitude, E. A. Evans, M. Gronow, R. W. Lambert und D. H. Marrian dargestellt. 2-Methyl-6-tritio-1.4-naphthachinol-bis-dinatriumphosphat (1) wurde durch reduktive Dehalogenierung der entspr. 6-Jod-Verbindung durch trägerfreies Tritium in einer radioaktiven Reinheit von 100% dargestellt und die 5.6.7-Tribrom-Verbindung entsprechend zur 5.6.7-Tritritio-Verbindung (2) umgesetzt. (1) zeigt eine spezif. Aktivität von 27 c/mM, (2) von 83 c/mM. Die Verbindungen bieten Möglichkeiten zur Behandlung bösartiger Geschwülste, da sie unter bestimmten Bedingungen in Tumorgewebe angereichert werden. / J. chem. Soc. (London) 1962, 3440 / -De. [Rd 439]

Die Reaktion von 2-Pyronen mit Cyanid-Ionen untersuchte G. Vogel. 2-Pyron reagiert überraschend leicht mit NaCN in Dimethylformamid unter Bildung der entspr. Muconsäuremononitrile. 2-Pyron (1) gibt (20°C, 10 min) cis,trans-5-Cyan-pentadien-(2.4)-säure (2) (Fp = 110–111°C, Ausb. 48%), die quantitativ zu trans-Muconsäure (3) (Fp = 189 bis 190°C) hydrolysierbar ist. 4.6-Dimethyl-2-pyron geht analog in 5-Cyan-3-methylsorbinsäure (Fp = 117–118°C) über



(150°C, 5 min, 54%). Äthyl-isodehydracetat liefert 4-Carbäthoxy-5-cyan-3-methylsorbinsäure (20°C, 10 min, 60%). / Chem. and Ind. 1962, 1829 / -Ma. [Rd 454]

Die „anomale“ Claisen-Umlagerung ist mit größter Wahrscheinlichkeit eine Isomerisierung des normalen Umlagerungsproduktes. Man unterwarf (2), das Produkt der normal verlaufenden Claisen-Umlagerung von (1) mit BCl₃ als Katalysator in Chlorbenzol bei -30°C der Thermolyse in Diäthylanilin bei ~200°C und erhielt (2) und (3) im ungefähren Verhältnis 55:45. Bei der thermischen Claisen-Umlagerung von (1) durch Erhitzen in Diäthylanilin auf ~200°C waren (2) und (3) im Verhältnis 60:40 entstanden. E. N. Marvell et al.

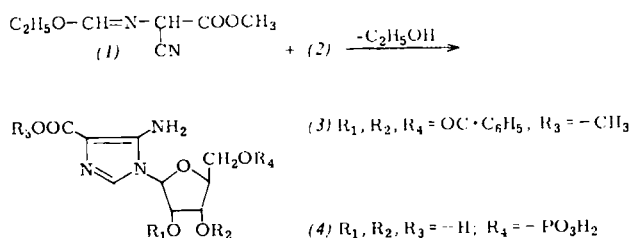


konnten an einer anderen Modellsubstanz zeigen, daß die thermische Isomerisierung von normalem zu anomalem Umlagerungsprodukt intramolekular verläuft und an das Vorliegen der o-ständigen, unverätherten phenolischen OH-Gruppe gebunden ist. / Helv. chim. Acta 45, 1943 (1962); J. organ. Chemistry 27, 1109 (1962) / -Bs. [Rd 466]

Die sensibilisierte Photooxydation des Pyrrols in verdünnter wäßriger Lösung (0,1%) eröffnet nach P. de Mayo und S. T. Reid einen einfachen Weg zur Synthese des Maleinimids (1). In Gegenwart von Eosin entsteht 2-Hydroxy-5-oxo-Δ³-pyrrolin (2) (Ausb. 32%, Fp = 102°C), das durch Oxydation mit MnO₂ in (1) überführt werden kann. Analog ist das N-Methyl-Derivat von (2) (Ausb. 48%, Fp = 84–85°C) zugänglich. / Chem. and Ind. 1962, 1576 / -Ku. [Rd 460]

Phosphoenolbrenztraubensäure - Carboxytransphosphorylase, ein CO_2 -Fixierungs-Enzym, welches von P. M. L. Siu und H. G. Wood in *Propionibacterium shermanii* (Stamm 19 W) gefunden wurde, ist bei Propionsäurebakterien für den größten Teil der CO_2 -Fixierung verantwortlich. Die Phosphoenolbrenztraubensäure (1), CO_2 , Mg^{2+} und anorganisches Phosphat erfordernde Reaktion, deren günstigste Bedingungen bei pH 7,8 liegen, führt von (1) + CO_2 + Phosphat zu Oxalacetat und Pyrophosphat. Es handelt sich um eine reversible Reaktion, in die außer Pyrophosphat auch Guanosin-, Hypoxanthin-, Adenosin- oder Uridindiphosphat eingeschaltet werden kann. Die Bildung von (1) aus Pyrophosphat und Oxalacetat ist das erste Beispiel, in dem anorganisches Pyrophosphat als Quelle energiereichen Phosphats auftritt. Brenztraubensäure und ATP vermögen (1) nicht zu ersetzen. / J. biol. Chemistry 237, 3044 (1962) / -De. [Rd 469]

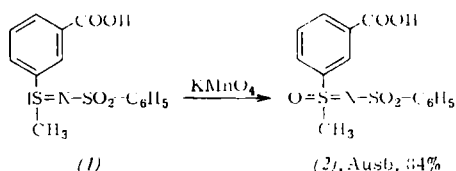
Die Totalsynthese der 5-Amino-1- β -D-ribofuranosylimidazol-4-carbonsäure (4) gelang G. Shaw und V. D. Wilson. (4) ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Biosynthese der Purin-Nucleotide. Das leicht zugängliche Imidat (1) wird mit 2,3,5-Tri-O-benzoyl-D-ribofuranosylamin (2) in Essigester zum Imidazolid (3) cyclisiert. Nach Abspaltung der Benzoylgruppen mit Natriummethylat werden die 2,3-Hydroxylgruppen durch Überführung in das Isopropyliden-Derivat geschützt



Die freie 5'-Hydroxyl-Gruppe wird mit 2-Cyanoäthylphosphorsäure unter Verwendung von Dicyclohexylcarbodiimid als Kondensationsmittel verestert. Abspaltung aller Schutzgruppen liefert (4), dessen Analyse und UV-Spektrum dem natürlichen Produkt entsprechen. Die β -Konfiguration des Ribotids wird durch Überführung in Inosin bewiesen. / J. chem. Soc. (London) 1962, 2937 / -Re. [Rd 467]

Eine Dissoziation von Katalase in Untereinheiten stellten C. Tanford und R. Lovrien fest, als sie die wesentlich geringere spezifische Aktivität gewöhnlicher lyophilisierter Katalase mit kristalliner Katalase verglichen. Es wurde eine partielle Dissoziation zu Halb- und Viertel-Molekeln festgestellt. Bei Säure- und Basen-Denaturierung tritt völlige Inaktivierung unter vollständiger Dissoziation in Viertel-Einheiten auf. Zur Untersuchung wurde Rinderleber-Katalase verwendet, die in ihrem physikochemischen Verhalten (Viskosität, Sedimentation (UZ) und UV-Spektrum) genauer getestet wurde. / J. Amer. chem. Soc. 84, 1892 (1962) / -De. [Rd 438]

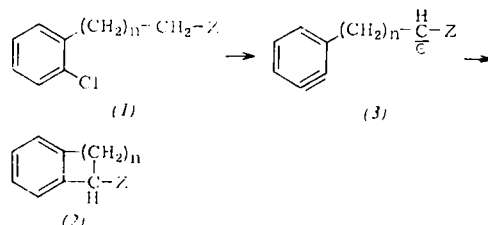
Die Oxydation von Sulfoximin zu Sulfoximin mit alkalischer KMnO_4 -Lösung verläuft nach G. Kresze und Brigitte Wustrow völlig stereospezifisch. Das optisch reine Sulfoximin (1), $[\alpha]_D^{20} = +254^\circ$, führt zum gleichfalls optisch reinen Sulfoximin (2), $[\alpha]_D^{20} = +143,5^\circ$. Die optische Reinheit von (2) wurde durch



Spaltung von racemischem (2) mit optisch aktivem α -Phenyl-äthylamin (Umkristallisieren aus CH_3OH) bewiesen, wobei sich als Enddrehwert der Antipoden $[\alpha]_D^{20} = \pm 143,5^\circ$ ergab. Untersuchungen der Rotationsdispersion sprechen dafür, daß die Reaktion unter Konfigurationserhaltung verläuft. / Chem. Ber. 95, 2652 (1962) / -Ko. [Rd 475]

Die enzymatische Analyse funktioneller Gruppen am Steroid-Kern gelang C. J. Sih und J. Laval mittels eines aus *Nocardia restrictis* isolierten Enzymextraktes, der z. B. 19-Nor-4-androsten-3,17-dion (50 mg) in 0,03 m Phosphatpuffer (pH 7.0) in 16 h (25°C) in Östron (58 mg; $\text{Fp} = 256-260^\circ\text{C}$) überführt. Bestimmung der Kinetik der 2,6-Dichlorphenolindophenol-Reduktion ermöglicht eine Differenzierung der Δ^4 -3-Keto-Steroide von $\Delta^{1,4}$ -3-Keto- und $\Delta^{1,3}$ -Keto-(5 α)-Steroiden, da die Reduktion (Kurvenabfall von Absorption bei 600 m μ /Zeit) von 4-Androstendion viel größer ist als für die anderen Steroide. Ebenso kann die Konfiguration von Substituenten in C-1- und C-2-Position bestimmt werden. Die Identifizierung von 9 α -OH-, 19-OH- und 19-Nor-Steroiden kann durch Aromatisierung des A-Ringes bei Dehydrierung in der 1,2-Position geschehen; die Konzentration der entspr. Phenole ist direkt proportional der Absorption bei 280 m μ ; die 19-Hydroxyverbindung liefert dabei Formaldehyd. / Biochim. Biophys. Acta 64, 409 (1962) / -De. [Rd 470]

Eine neue Synthese homocyclischer Ringe über Arine. Aliphatische Ester, Nitrile, Sulfone oder Ketone der Formel (1), die in ω -Stellung einen o-Chlorphenyl-Rest tragen, lassen sich in flüss. Ammoniak mit überschüssigem Kaliumamid zu Benzocyclobuten-, Indan-, Tetralin- und Benzocyclohepten-Derivaten (2) cyclisieren. Die Umsetzungen vollziehen sich in weniger als 15 min und sind einfach auszuführen. Die Ausbeuten betragen 50-80%; am besten sind sie bei den Nitrilen und Sulfonen. Besonders bedeutsam dürfte das variationsfähige Verfahren für die Synthese der sonst nur schwer zugänglichen Benzocyclobuten-Verbindungen sein. Die Cyclisierung läßt



sich plausibel über ein intermediäres Arin (3) formulieren, an dessen Dreifachbindung sich das neben der aktivierenden Gruppe Z stehende anionisierte Kohlenstoffatom anlagert. Für diesen Reaktionsablauf spricht, daß nicht nur von o-, sondern auch von 4-(m-Chlorphenyl)-butannitril aus 1-Cyanindan entsteht. Die Vorstufen (1) erhält man bequem aus o-Chlorbenzylchlorid. / J. F. Bunnett und J. A. Skorz, J. Org. Chemistry 27, 3836 (1962); Chem. Engng. News 10. Dez. 1962, 43 / -Sk. [Rd 468]

Die Anreicherung von $^{137}\text{Cs}^+$ im Organismus untersuchten K. Pflieger et al. Das Verhältnis Cs^+/K^+ im Menschen liegt um den Faktor 3 höher als in der Nahrung. Der K^+ - und Cs^+ -Transport durch die Zellmembran wurde durch Inkubation von Kaninchen-Erythrocyten mit $^{42}\text{K}^+$ und $^{137}\text{Cs}^+$ untersucht. In Übereinstimmung mit der Literatur wurde gefunden, daß K^+ 4,5-mal schneller aufgenommen wird als Cs^+ . Aus der Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeiten aus der Zelle heraus ($\text{K}^+/\text{Cs}^+ = 1,5$) muß jedoch gefolgert werden, daß im Gegensatz zu bisherigen Anschauungen das Cs^+ nicht durch den Austausch zwischen Serum und Zelle angereichert werden kann. / Experientia 19, 25 (1963) / -Re. [Rd 497]

Lösungen von Alkalimetallen in Äthylendiamin untersuchten St. Windwer und B. R. Sundheim. Sie maßen optische und ESR-Spektren und die elektrische Leitfähigkeit. Es ließ sich feststellen, daß der Paramagnetismus und die Leitfähigkeit der Lösungen durch solvatisierte Elektronen bedingt sind, die Farbe jedoch durch Metallatome, bei den schwereren Alkalien K und Rb auch durch zweiatomige Moleküle. / J. phys. Chem. 66, 1254 (1962) / -Hz. [Rd 459]