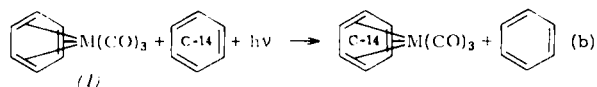


Kohlenmonoxyd abgespalten und der Donator in das leere Orbital am Metallcarbonyl eingelagert. Als Elektronendonatoren können „n“-Donatoren, deren funktionelles Atom ein Element der V. oder VI. Gruppe des Periodensystems ist, und „π“-Donatoren wie Äthylen- und Acetylen-Derivate sowie cyclische Diene verwendet werden. Die Stabilität der mit „n“-Donatoren erhaltenen Derivate hängt von der Donatorstärke und nicht von der Basenstärke der Verbindung D ab. Mit bifunktionellen Donatoren D-R-D, bei welchen die Donatoratome in ein Ringsystem eingebaut sind, z. B. in Piperazin, erhält man mehrkernige Metallcarbonyl-Derivate  $YM(CO)_x-1 \cdot D-R-D(CO)_x-1MY$ . Der Donator D-R-D wirkt als Brückenligand.

Bestrahlt man die Lösung eines Aromaten-metalltricarbonyls  $ArM(CO)_3$  (1) in dem mit C-14 markierten Aromaten  $Ar^*$ ,

so wird der Austausch des Liganden Ar nach (b) photochemisch induziert. Photochemisch wird die π-Bindung zwischen



Ar und dem Zentralatom in (1) gesprengt. Das intermediäre Produkt  $\{M(CO)_3\}$  recombiniert dann mit  $Ar^*$  zu  $Ar^*M(CO)_3$ . Analog werden auch in den Cycloheptatrien-metalltricarbonylen die drei lokalisierten Bindungen zwischen dem Cycloheptatrien und dem Zentralatom M photochemisch gelöst.

[VB 692]

## RUNDSCHAU

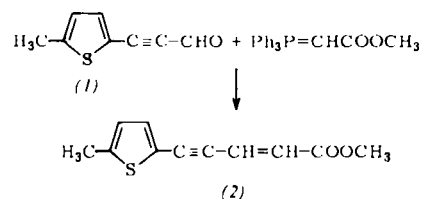
**Stabile wäßrige Americium(IV)-Lösungen** konnten L. B. Asprey und R. A. Penneman darstellen. Bisher war  $Am(IV)$  in wäßriger Lösung unbekannt; feste  $Am(IV)$ -Verbindungen, z. B.  $Am(OH)_4$ , disproportionieren bei Auflösen in verd. Säuren. In konz. Ammonium- oder Alkalifluorid-Lösungen bildet  $Am(OH)_4$  jedoch einen stabilen, löslichen Americium(IV)-fluoro-Komplex, vermutlich  $AmF_8^{4-}$ , denn beim Überschreiten der Löslichkeit fällt festes rotes  $(NH_4)_4AmF_8$  aus. Auch das Spektrum der rosafarbenen  $Am(IV)$ -Lösung spricht für diese Deutung. Die  $Am(IV)$ -Lösungen, die selbst bei 90°C stabil sind, lassen sich mit Ozon zu  $Am(VI)$  oxydieren und mit Jodid sowie durch die eigene α-Strahlung zu  $Am(III)$  reduzieren. / Inorg. Chem. 1, 134 (1962) / -Ko. [Rd 463]

**Diffuse Reflexionsspektren von adsorbiertem Jod.** Die Farbe des Jods in Lösungsmitteln wird heute dadurch gedeutet, daß Jod mit den Lösungsmittelmolekeln Molekülkomplexe bildet, wobei das Jod als Elektronenakzeptor wirkt. Diese Komplexe zeigen eine spezifische Elektronenüberführungsbande, außerdem wird das Absorptionsspektrum des freien Jods mehr oder weniger nach kürzeren Wellen verschoben. Schließlich beobachtet man noch eine konzentrationsabhängige Bande, die dem assoziierten  $J_4$ -Molekül zugeordnet werden kann. Derartige Elektronenüberführungs-Komplexe des Jods wiesen G. Kortüm und H. Koffer nun auch für das an festen Stoffen adsorbierte Jod mit Hilfe der diffusen Reflexionsspektren nach. Messungen an hochgetrocknetem Aerosil als Adsorbens zeigen, daß Jod durch Elektronenüberführung relativ fest an die noch vorhandenen Silanolgruppen, lockerer an die Siloxangruppen der Oberfläche gebunden ist. Außerdem tritt auch hier die Assoziation zu  $J_4$ -Molekeln auf, die als Eigenelektronenüberführungs-Komplex aufgefaßt werden können, wobei  $J_2$  sowohl als Donator wie als Akzeptor wirkt. Aus der Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante kann die Bildungswärme von  $J_4$ , aus derjenigen der Adsorptionsisothermen die Adsorptionswärme des an die Siloxangruppen gebundenen Jods ermittelt werden. / Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 67 (1963) / -Km [Rd 506]

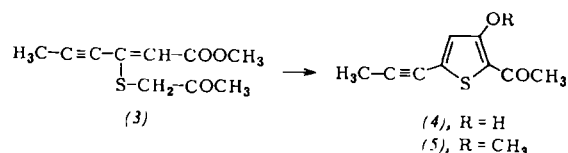
**Die Struktur des Disauerstoff-difluorids,  $O_2F_2$ ,** bestimmte R. H. Jackson durch Aufnahme des Mikrowellenspektrums von gewöhnlichem und  $^{18}O$ -angereichertem  $O_2F_2$ . Das Molekül bildet eine gewinkelte F-O-O-F-Kette mit folgenden Abmessungen: O-O = 1,217 Å, F-O = 1,575 Å,  $\angle OOF = 109^\circ 30'$ ,  $\angle F(OO)F = 87^\circ 30'$ . Auffällig sind die kleine O-O- und die große O-F-Bindungslänge, die durch einen gewissen Doppelbindungscharakter der O-O-Bindung erklärt werden können. Das Dipolmoment des  $O_2F_2$  beträgt nach Messung des Stark-Effektes 1,44 D. / J. chem. Soc. (London) 1962, 4585 / -Ko. [Rd 462]

**Ein Verfahren zur Biosynthese von Protein-Vitamin-Konzentrat aus Petroleum** entwickelten A. Champagnat, C. Vernet, B. Lainé und J. Filosa. Es gelang, das im Petroleum enthaltene Paraffinwachs in ein Protein-Vitamin-Konzentrat (1) umzuwandeln, ohne das Wachs vorher abzutrennen. N-, P- und K-Salze wurden dem belüfteten Nährmedium zugesetzt, dessen Kohlenwasserstoffe fast 100-proz. umgesetzt wurden. (1) enthält wesentlich mehr Protein als die Getreide-Grundnahrungsmittel (Protein i. Tr.: Weizenmehl 13,2 %, Kuhmilch 33,1 %, Torula-Hefe 44,4 %, (1) 43,6 %). (1) ist reich an essentiellen Aminosäuren; der Lysin-Gehalt von 11,6 % ist größer als bei Rinderprotein, und der Vitamin-Gehalt (3–16 mg B<sub>1</sub>, 75 mg B<sub>2</sub>, 180–200 mg Nicotinsäure, 150–192 mg Pantothersäure, 23 mg B<sub>6</sub> und 0,11 mg B<sub>12</sub>/kg (1)) kommt dem hochwertiger Nahrungsmittel gleich (Rindfleisch, Leber, Milch, Öle, Hefe) oder übertrifft ihn. 1 t Paraffinwachs liefert 1 t (1). Das Petroleum bleibt verwertbar. Diese Biosynthese, die 2500mal schneller als die Proteinsynthese der Kuh zur gleichen Proteinmenge führt, dürfte für schnell wachsende Bevölkerungsgruppen von Bedeutung sein. / Nature (London) 197, 13 (1963) / -De. [Rd 498]

**Über Struktur und Synthese neuer natürlich vorkommender Acetylen-Verbindungen** berichten F. Bohlmann und Mitarbeiter. Die beiden cis-trans-isomeren Thiophenester (2) (aus *Anthemis nobilis* L. isoliert [1]) werden durch Wittig-Reaktion aus dem Thiophenaldehyd (1) dargestellt:

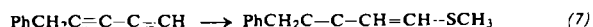


Das Thiophenketon (4), aus *Artemisia arborescens* L. isoliert, wird durch intramolekulare Esterkondensation des Ketoesters (3) erhalten. Die Methylierung liefert den ebenfalls natürlich vorkommenden Äther (5).

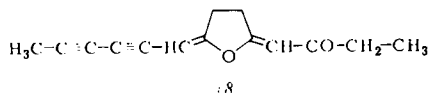


[1] F. Bohlmann, H. Bornowski u. H. Schönowsky, Chem. Ber. 95, 1733 (1962).

Die drei natürlich vorkommenden Thioäther (6) (cis und trans) und (7) (cis) werden durch Anlagerung von Methylmercaptan an die entsprechenden Diene dargestellt.



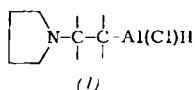
Aus *Anacyclus radiatus* Lois. wird neben bereits bekannten Polyinen ein Enolätherketon isoliert, dem auf Grund der Abbauergebnisse und vor allem nach dem NMR-Spektrum die Struktur (8) zukommen muß. Bemerkenswert ist die ungewöhnlich langwellige Carbonylbande im IR-Spektrum. /



Chem. Ber. 96, 584, 588 (1963) / Bm. [Rd 507]

**Die Synthese von Ketonen aus Säurechloriden mittels Aluminium-alkylen** untersuchten H. Bertsch und H. Reinheckel. Eine Reihe aliphatischer und aromatischer Säurechloride sind mit Äthyl-aluminium-sesquichlorid, einem 1:1-Gemisch von Diäthyl-Al-chlorid und Äthyl-Al-dichlorid in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Hexan oder Heptan, unter Eiskühlung in 80–85% Ausbeute zu den Äthylketonen umsetzbar, wobei alle im Reagens vorhandenen Äthyl-Gruppen ausgenutzt werden. Halbesterchloride von Dicarbonsäuren geben in guter Ausbeute Ketofettsäureester. Äthyl-Al-dichlorid verhält sich wie Sesquichlorid, während Diäthyl-Al-chlorid geringere und Al-Triäthyl kleine Ausbeuten geben. Beispiele: Hexanon-(3),  $K_p = 120-123^\circ\text{C}$ , 81%; Decanon-(3),  $K_{p15} = 91-93^\circ\text{C}$ , 80%; Tetradeccanon-(3),  $K_{p10} = 142-145^\circ\text{C}$ , 84%; Eicosanon-(3),  $K_{p0,03} = 155-157^\circ\text{C}$ , 82%; Propiophenon,  $K_{p13} = 95^\circ\text{C}$ , 80%; 10-Ketolaurinsäuremethylester,  $K_{p11} = 175^\circ\text{C}$ ,  $F_p = 23,5-24,5^\circ\text{C}$ , 92%. / Fette, Seifen, Anstrichmittel, Ernährungsindustrie 64, 881 (1962) / -Ma. [Rd 474]

**Die Hydrogenolyse von Enaminen zu Alkenen** untersuchten J. W. Lewis und P. P. Lynch. Nach 5–24 h Behandlung von Enaminen (1 Mol) mit  $\text{LiAlH}_4$  (1 Mol) und  $\text{AlCl}_3$  (1 Mol) in siedendem Äther und Ansäuern mit Eis/HCl sind aus dem Ätherextrakt die Alkene isolierbar. Vermutlich verläuft die Reaktion über ein  $\alpha$ -Pyrrolidino-alkylaluminiumchlorid (1) (Bildung durch cis-Addition von  $\text{AlH}_2\text{Cl}$  an das Enamin?)

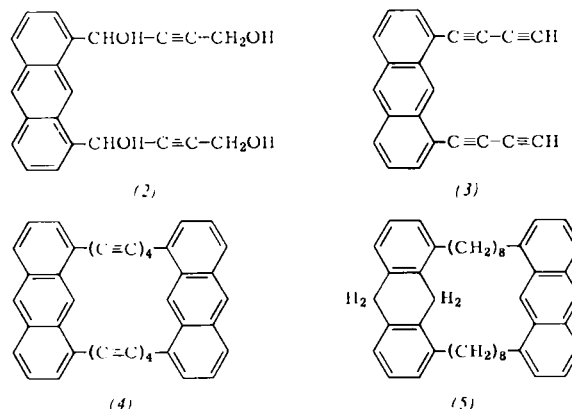


durch Eliminierung des Pyrrolidin- $\text{AlHCl}$ -Komplexes. (1) kann auch durch Hydrolyse in ein gesättigtes tert. Amin übergehen. Beispiele: 1-Pyrrolidino-cyclopenten  $\rightarrow$  Cyclopenten (83% Ausbeute); 1-Pyrrolidino-cyclohexen  $\rightarrow$  Cyclohexen (74%) und Pyrrolidino-cyclohexan (12%); 1-Pyrrolidino-cyclohepten  $\rightarrow$  Cyclohepten (84%); 1-Pyrrolidino-cycloocten  $\rightarrow$  Cycloocten (20%), Pyrrolidino-cyclooctan (12%) und Cyclo-octanon (6%); 6-Methyl-1-pyrrolidino-cyclohexen  $\rightarrow$  3-Methylcyclohexen (72%) und 2-Methyl-1-pyrrolidino-cyclohexan (6%). / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 19 / -Ma. [Rd 502]

**Benzoyl-Imen als primäres Zerfallsprodukt des Benzazids** konnten L. Horner und A. Christmann in Form des N-Benzoyldimethylsulfoximins abfangen bei der Belichtung von Benzazid in Dimethylsulfoxyd. Entsprechende Arylsulfonylimene, wie sie bei der Photolyse und Thermolyse von Sulfonylaziden entstehen, liefern mit Sulfoxyden und Thioäthern N-Sulfonylsulfoximine bzw. N-Sulfonylsulfinime. Auch aus Arylaziden

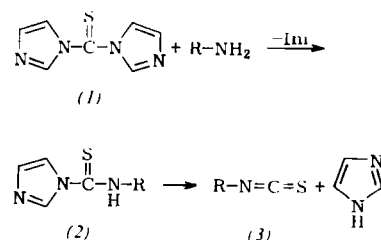
entstehen photolytisch und thermolytisch höchstwahrscheinlich primär Imene ( $\text{Ar}-\text{N}$ ), die sich in diesem Falle zu Azorärylen stabilisieren. So entstehen z. B. bei Belichtung einer Lösung von p-Methoxy-phenylazid und 4-Azido-biphenyl zu etwa gleichen Teilen 4,4'-Dimethoxy-azobenzol, Azobiphenyl und 4-Methoxy-4'-phenyl-azobenzol. Auch Carbenbildner oder geeignete Lösungsmittel liefern mit Arylimenen stabile Produkte; so entsteht in einem Belichtungsansatz aus 4-Azidobiphenyl und 9-Diazo-fluoren u. a. Fluoren-biphenylimin, aus Phenylazid und Essigig p-Acetamino-phenolacetat und o-Acetaminophenol. / Chem. Ber. 96, 388, 399 (1963) / -Ho. [Rd 505]

**Ein cyclisches Octa-acetylen**, welches zwei Anthracen-Systeme enthält, synthetisierten S. Akiyama, S. Misumi und M. Nakagawa. 1.8-Anthracendicarbonsäure-dimethylester wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  zum 1.8-Bis-hydroxymethyl-anthracen reduziert und dieses mit  $\text{CrO}_3$  in Pyridin zum 1.8-Diformylanthracen (1) oxydiert. Umsetzung von (1) mit dem Lithium-Salz des Tetrahydropyranyl-propargyläthers und nachfolgende hydrolytische Abspaltung der Tetrahydropyranyl-Gruppe ergab das Tetraol (2), aus dem durch Behandlung mit  $\text{SOCl}_2$  das Tetrachlorid und weiter durch HCl-Abspaltung mittels Natriumamid in flüss. Ammoniak das 1.8-Bis-butadiinyl-anthracen (3) dargestellt wurde. (3) ließ sich durch oxydative Kupplung mit Kupferacetat in Pyridin bei  $20^\circ\text{C}$  in das Octaacetylen (4) überführen. (4) bildet tiefrote Nadeln und ist recht stabil. Bei  $160^\circ\text{C}$  wird es thermisch zersetzt. Katalytische Hydrierung liefert einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{44}\text{H}_{50}$  der wahrscheinlichen Struktur (5). / Bull. chem. Soc. Japan 35, 1829 (1962) / -Ko. [Rd 476]



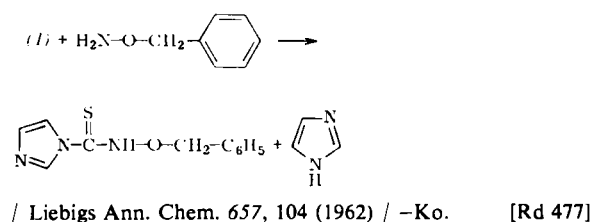
len (4) überführen. (4) bildet tiefrote Nadeln und ist recht stabil. Bei  $160^\circ\text{C}$  wird es thermisch zersetzt. Katalytische Hydrierung liefert einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{44}\text{H}_{50}$  der wahrscheinlichen Struktur (5). / Bull. chem. Soc. Japan 35, 1829 (1962) / -Ko. [Rd 476]

**Eine neue Isothiocyanat-Synthese** haben H. A. Staab und G. Walther ausgearbeitet. N,N'-Thiocarbonyl-di-imidazol (1), aus Thiophosgen und Imidazol in guten Ausbeuten zugänglich) bildet mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen (Molverh. 1:1) bei Zimmertemperatur Imidazolthiocarbonsäure-(1)-amide (2), die schon bei Raumtemperatur in Imidazol und entspr. Isothiocyanate (3) dissoziieren:

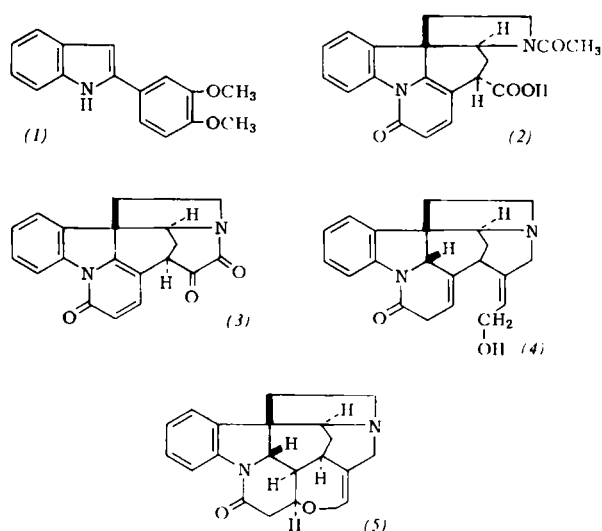


(Phenylisothiocyanat 78%; Cyclohexylisothiocyanat 72%; n-Butylisothiocyanat 77%.) Die Umsetzung von (1) mit sekundären Aminen bleibt auf der Stufe der Imidazolthiocarbonsäure-(1)-amide stehen. Mit O-Benzyl-hydroxylamin bil-

det (1) das recht stabile Imidazolthiocarbonsäure-(1)-N-benzyloxy-amid (4). Eine Dissoziation in das erwartete Benzyloxy-isothiocyanat und Imidazol konnte nicht nachgewiesen werden:

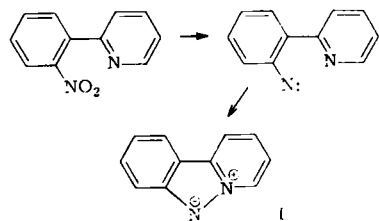


**Die Totalsynthese des Strychnins** gelang R. B. Woodward, M. P. Cava, W. D. Ollis, A. Hunger, H. U. Daeniker und K. Schenker. Ausgehend von 2-Veratrylindol (1) wurde die trans-N-Acetylsäure (2) aufgebaut, die auch durch Abbau von Strychnin erhältlich ist. Weitere Reaktionen führten zu Dehydrostrychninon (3), das mit der Verbindung aus natürlichem Material identisch war. Nach Überführung von (3) in Isostrychnin I (4) konnte aus diesem durch Ringschluß



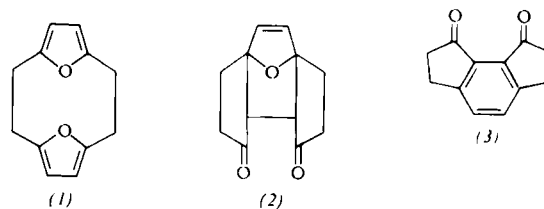
Strychnin (5) erhalten werden. Die synthetische Verbindung war in Fp und IR-Spektrum mit natürlichem (5) identisch und gab mit diesem keine Fp-Depression. / Tetrahedron 19, 247 (1963) / -Ma. [Rd 575]

**Eine neue Cyclisierungsreaktion durch Reduktion von Nitro-Verbindungen** beschreiben J. I. Cadogan und M. Cameron-Wood. Reaktion von 2-Nitrobiphenyl mit Triäthylphosphit (4 Mol, 160°C, 9 h, N<sub>2</sub>) gibt Carbazol in 82,5 % Ausbeute; von 4-Brom-2'-nitrobiphenyl ausgehend erhält man entsprechend 2-Bromcarbazol (77 %), aus 2-o-Nitrophenylpyridin in



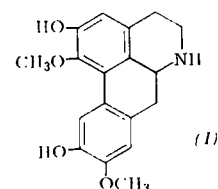
fast theoretischer Ausbeute Pyrido[1.2-b]indazol (I), Fp = 78 bis 79°C. Die Reaktion ist auf verwandte Systeme anwendbar: aus 2-Nitrodiphenylamin wurde Phenazin, aus 2,2'-Dinitrobiphenyl Benzocinnolin, aus cis- und trans-2-Nitrostilben 2-Phenylindol, Fp = 188–189°C, erhalten. / Proceed. chem. Soc. 1962, 361 / -Ma. [Rd 471]

**Eine ungewöhnliche intramolekulare Diels-Alder-Reaktion** fanden H. H. Wasserman und A. R. Doumaux jr. bei der sensibilisierten Photooxydation (Luft, Methylenblau) des Heterocyclophans (1). Das dabei entstehende tetracyclische Diketon (2) (Fp 186–187°C (Zers.), 42 % Ausbeute) ergab mit Pd/H<sub>2</sub> ein Dihydro-Derivat (Fp 151°C) und mit verd. Schwefelsäure



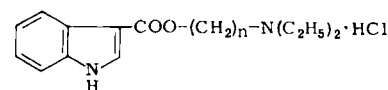
1.8-Dioxo-2.3.6.7-tetrahydro-as-indacen (3), (Fp 208–209, 5°C (Zers.)). Das diesen Verbindungen gemeinsame Kohlenstoff-skelett wurde durch Hydrierung von (2) zum bekannten 1.2.3.6.7.8-Hexahydro-as-indacen festgelegt. Die angegebenen Strukturen stehen im Einklang mit den Kernresonanz-Spektren der Verbindungen. / J. Amer. chem. Soc. 84, 4611 (1962) / -Ku. [Rd 500]

**Die Konstitution von Laurelliptin, einem neuen Aporphin-Alkaloid** aus *Beilschmiedia elliptica* White und Francis (*Lauraceae*), klärten P. S. Clezy, A. W. Nichol und E. Gellert auf. Das Alkaloid, (1), Fp = 191°C,  $[\alpha]_D^{25} = +47^\circ$  (Alkohol), bildet einen Dimethyläther, ein O.O.N-Triacetyl-Derivat, gibt



bei Hydrierung in Gegenwart von Formaldehyd mit Raney-Ni N-Methyl-laurelliptin und zeigt die charakteristische UV-Absorption der Aporphin-Alkaloide. O.O.N-Trimethyl-laurelliptin ist mit Glaucin identisch. / Experientia 19, 1 (1963) / -Ma. [Rd 493]

**Lokalanästhetika, die sich von Indolcarbonsäure ableiten**, stellten S. Elkin und F. M. Miller dar. Die meisten Lokalanästhetika sind Alkylaminoester aromatischer Säuren. Von Indol-3- oder -2-carbonsäure abgeleitete Dialkylaminoalkylester besitzen gute lokalanästhetisierende Wirkung, die jedoch



bei Substitution in 2-Stellung stark nachläßt. Am besten eignen sich Diäthylaminoalkyl-Derivate der am Benzolring unsubstituierten Indol-3-carbonsäure (n = 2,3). / J. pharmac. Sci. 52, 79 (1963) / -De. [Rd 514]

**Magnetische Felder steigern die Trypsin-Aktivität**, wie M. Justa Smith und E. S. Cook fanden. Die trypsinkatalysierte Hydrolyse von Benzoyl-DL-arginin-p-nitroanilid bei pH 7,8 bis 8,5 wurde mit nativem Trypsin, in einem Magnetfeld sowie unter UV-Bestrahlung spektrophotometrisch verfolgt. Während UV-Licht eine Abnahme der enzymat. Aktivität infolge Denaturierung bewirkt, steigt die Aktivität im Magnetfeld (8–15000 Gauss) in den ersten 2–3 h um 23 bzw. 20 % und fällt dann langsam ab. Beim Anstieg ändert sich das IR-Spektrum, weil die Overall-Kupplung des Trypsinmoleküls (vor allem Amid- und Wasserstoffbindungen) gesteigert wird. Das im Magnetfeld aktivierte Molekül dürfte durch Bildung von mehr H-Brücken und Ausrichtung der polaren Seitenketten einen höheren Ordnungsgrad als das native Molekül besitzen. / Chem. Engng. News 41, H. 3, 44 (1963) / -De. [Rd 492]