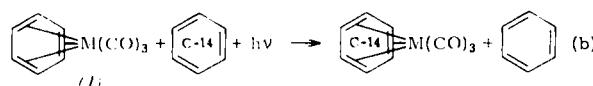


Kohlenmonoxyd abgespalten und der Donator in das leere Orbital am Metallcarbonyl eingelagert. Als Elektronendonatoren können „n“-Donatoren, deren funktionelles Atom ein Element der V. oder VI. Gruppe des Periodensystems ist, und „π“-Donatoren wie Äthylen- und Acetylen-Derivate sowie cyclische Diene verwendet 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 $Y(M(CO)_{x-1} \cdot D \cdot R \cdot D \cdot CO)_{x-1} \cdot MY$. Der Donator D-R-D wirkt als Brückenligand.

Bestraht 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} rekombiniert 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

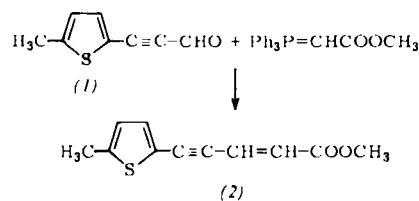
Stabile wässrige Americium(IV)-Lösungen konnten L. B. Asprey und R. A. Penneman darstellen. Bisher war Am(IV) in wässriger Lösung unbekannt; feste Am(IV)-Verbindungen, z.B. $Am(OH)_4$, disproportionieren bei Auflösen in verd. Säuren. In konz. Ammonium- oder Alkalifluorid-Lösungen bildet $Am(OH)_4$ jedoch 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 Lösungsmittelmolekülen Molekülkomplexe bildet, wobei das Jod als Elektronenacceptor 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 Reflexionspektren 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 -Molekülen 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]

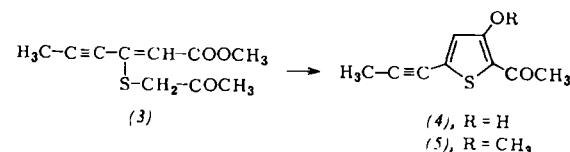
Die Struktur des Disauerstoff-difluorids, O_2F_2 , bestimmte R. H. Jackson durch Aufnahme des Mikrowellenspektrums von gewöhnlichem und ^{18}O -angereichertem O_2F_2 . Das Molekül bildet eine gewinkelte F-O-O-F-Kette mit folgenden Abmessungen: O-O = 1,217 Å, F-O = 1,575 Å, ∠ OOF = 109°30', ∠ F(OO)F = 87°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-Konzentraten 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 B₁, 75 mg B₂, 180–200 mg Nicotinsäure, 150–192 mg Pantothensäure, 23 mg B₆ und 0,11 mg B₁₂/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 2500 mal 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:

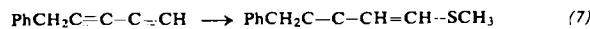


Das Thiophenketon (4), aus *Artemisia arborescens* L. isoliert, wird durch innermolekulare Esterkondensation des Ketoesters (3) erhalten. Die Methylierung liefert den ebenfalls natürlich vorkommenden Äther (5).

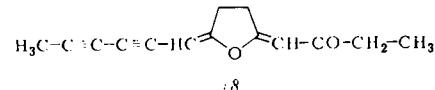


[1] F. Bohlmann, H. Bornowski u. H. Schönovsky, Chem. Ber. 95, 1733 (1962).

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



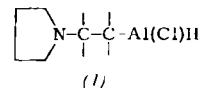
Aus *Anacyclus radiatus* Lois. wird neben bereits bekannten Polyinen ein Enolätherketon isoliert, dem auf Grund der Abbaubefunde und vor allem nach dem NMR-Spektrum die Struktur (8) zukommen muß. Bemerkenswert ist die ungewöhnlich langwellige Carbonylbande im IR-Spektrum. /



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), $K_p = 120\text{--}123^\circ\text{C}$, 81%; Decanon-(3), $K_{p15} = 91\text{--}93^\circ\text{C}$, 80%; Tetradecanon-(3), $K_{p10} = 142\text{--}145^\circ\text{C}$, 84%; Eicosanon-(3), $K_{p0,03} = 155\text{--}157^\circ\text{C}$, 82%; Propiophenon, $K_{p13} = 95^\circ\text{C}$, 80%; 10-Ketolaurinsäuremethylester, $K_{p11} = 175^\circ\text{C}$, $F_p = 23,5\text{--}24,5^\circ\text{C}$, 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 LiAlH_4 (1 Mol) und 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 α -Pyrrolidino-alkylaluminiumchlorid (1) (Bildung durch cis-Addition von AlH_2Cl an das Enamin?)

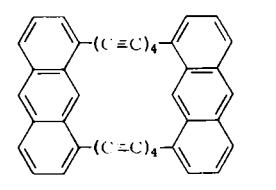
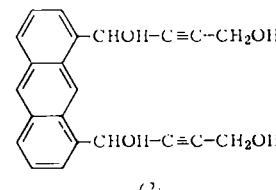


durch Eliminierung des Pyrrolidino-AlHCl-Komplexes. (1) kann auch durch Hydrolyse in ein gesättigtes tert. Amin übergehen. Beispiele: 1-Pyrrolidino-cyclopenten → Cyclopenten (83 % Ausbeute); 1-Pyrrolidino-cyclohexen → Cyclohexen (74 %) und Pyrrolidino-cyclohexan (12 %); 1-Pyrrolidino-cyclohepten → Cyclohepten (84 %); 1-Pyrrolidino-cycloocten → Cycloocten (20 %), Pyrrolidino-cyclooctan (12 %) und Cyclo-octanon (6 %); 6-Methyl-1-pyrrolidino-cyclohexen → 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-Benzoyl-dimethyl-sulfoximins abfangen bei der Belichtung von Benzazid in Dimethylsulfoxid. Entsprechende Arylsulfonylimene, wie sie bei der Photolyse und Thermolyse von Sulfonylaziden entstehen, liefern mit Sulfoxiden und Thioäthern N-Sulfonyl-sulfoximine bzw. N-Sulfonyl-sulfimine. Auch aus Arylaziden

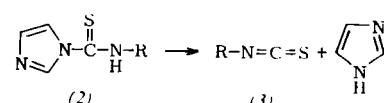
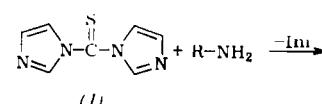
entstehen photolytisch und thermolytisch höchstwahrscheinlich primär Imene (Ar-N), die sich in diesem Falle zu Arylen stabilisieren. So entstehen z. B. bei Belichtung einer Lösung von p-Methoxy-phenylazid und 4-Azido-biphenyl zu etwa gleichen Teilen 4,4'-Dimethoxy-azobenzol, Azobiphenyl und 4-Methoxy-4'-phenyl-azobenzol. Auch Carbenbildner oder geeignete Lösungsmittel liefern mit Arylimenen stabile Produkte; so entsteht in einem Belichtungsansatz aus 4-Azidobiphenyl und 9-Diazo-fluoren u. a. Fluorenon-biphenyl-imin, aus Phenylazid und Eisessig 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 LiAlH_4 zum 1,8-Bis-hydroxymethyl-anthracen reduziert und dieses mit CrO_3 in Pyridin zum 1,8-Diformylanthracen (1) oxydiert. Umsetzung von (1) mit dem Lithium-Salz des Tetrahydropyran-yl-propargylathers und nachfolgende hydrolytische Abspaltung der Tetrahydropyran-yl-Gruppe ergab das Tetraol (2), aus dem durch Behandlung mit 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 oxidative Kupplung mit Kupferacetat in Pyridin bei 20°C in das Octaacetyl-



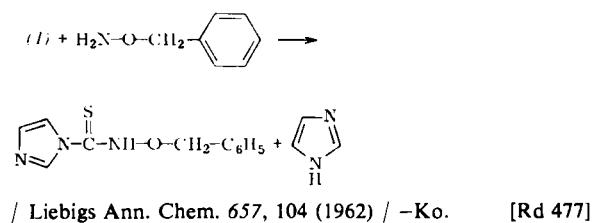
len (4) überführen. (4) bildet tiefrote Nadeln und ist recht stabil. Bei 160°C wird es thermisch zersetzt. Katalytische Hydrierung liefert einen Kohlenwasserstoff $C_{44}H_{50}$ der wahrscheinlichen Struktur (5). / Bull. chem. Soc. Japan 35, 1829 (1962) / -Ko. [Rd 476]

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 Imidazol-thiocarbonsäure-(1)-amide (2), die schon bei Raumtemperatur in Imidazol und entspr. Isothiocyanate (3) dissoziieren:

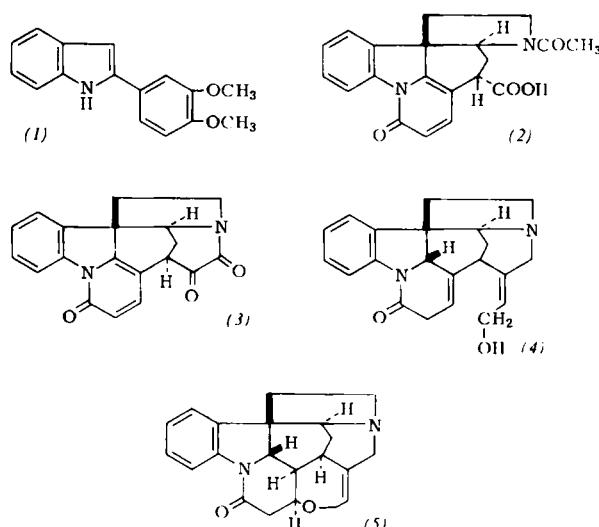


(Phenylisothiocyanat 78%; Cyclohexylisothiocyanat 72%; n-Butylisothiocyanat 77%). Die Umsetzung von (1) mit sekundären Aminen bleibt auf der Stufe der Imidazol-thiocarbonsäure-(1)-amide stehen. Mit O-Benzyl-hydroxylamin bil-

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

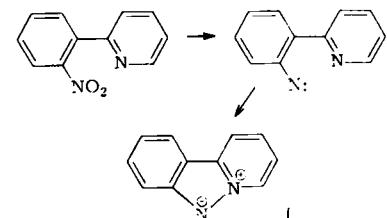


Die Totalsynthese des Strychnins gelang R. B. Woodward, M. P. Cava, W. D. Ollis, A. Hunger, H. U. Daeniker und K. Schenker. Ausgehend von 2-Veratrylindol (1) wurde die trans-N-Acetysäure (2) aufgebaut, die auch durch Abbau von Strychnin erhältlich ist. Weitere Reaktionen führten zu Dehydrostrychninon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



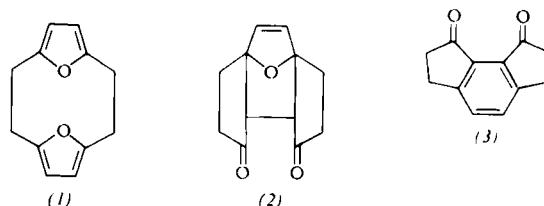
Strychnin (5) erhalten werden. Die synthetische Verbindung war in Fp und IR-Spektrum mit natürlichem (5) identisch und gab mit diesem keine Fp-Depression. / Tetrahedron 19, 247 (1963) / -Ma. [Rd 575]

Eine neue Cyclisierungsreaktion durch Reduktion von Nitroverbindungen beschreiben J. I. Cadogan und M. Cameron-Wood. Reaktion von 2-Nitrobiphenyl mit Triäthylphosphit (4 Mol, 160°C, 9 h, N₂) gibt Carbazol in 82,5 % Ausbeute; von 4-Brom-2'-nitrobiphenyl ausgehend erhält man entsprechend 2-Bromcarbazol (77 %), aus 2-o-Nitrophenylpyridin in



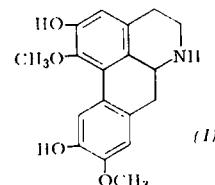
fast theoretischer Ausbeute Pyrido[1,2-b]indazol (I), Fp = 78 bis 79°C. Die Reaktion ist auf verwandte Systeme anwendbar: aus 2-Nitrodiphenylamin wurde Phenazin, aus 2,2'-Dinitrobiphenyl Benzocinnolin, aus cis- und trans-2-Nitrostilben 2-Phenylindol, Fp = 188–189°C, erhalten. / Proceed. chem. Soc. 1962, 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/H₂ ein Dihydro-Derivat (Fp 151°C) und mit verd. Schwefelsäure



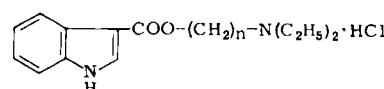
1,8-Dioxo-2,3,6,7-tetrahydro-as-indacen (3), (Fp 208–209,5°C (Zers.)). Das diesen Verbindungen gemeinsame Kohlenstoffskelett wurde durch Hydrierung von (2) zum bekannten 1,2,3,6,7,8-Hexahydro-as-indacen festgelegt. Die angegebenen Strukturen stehen im Einklang mit den Kernresonanz-Spektren der Verbindungen. / J. Amer. chem. Soc. 84, 4611 (1962) / -Ku. [Rd 500]

Die Konstitution von Laurelliptin, einem neuen Aporphin-Alkaloid aus *Beilschmiedia elliptica* White und *Francis (Lauroceae)*, klärten P. S. Clezy, A. W. Nichol und E. Gellert auf. Das Alkaloid, (1), Fp = 191°C, [α]_D²¹ = +47° (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-Trimethyllaurelliptin ist mit Glaucon identisch. / Experientia 19, 1 (1963) / -Ma. [Rd 493]

Lokalanaesthetika, die sich von Indolcarbonsäure ableiten, stellten S. Elkin und F. M. Miller dar. Die meisten Lokalanaesthetika sind Alkylaminoester aromatischer Säuren. Von Indol-3- oder -2-carbonsäure abgeleitete Dialkylaminoalkylester besitzen gute lokalanaesthetisierende 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 natürlichem 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]