

sche Struktur (analog dem $C_7H_7^+$ -Kation). Die Bildungsenthalpie des Tropyl-Kations errechnet sich zu 209 ± 3 kcal/Mol. Sie ist damit um etwa 13 kcal/Mol niedriger als die Bildungsenthalpie des isomeren Benzyl-Kations, d. h. die Umlagerung des Benzyl-Kations in das Tropyl-Kation ist mit 13 kcal/Mol exotherm. Dies erklärt die von massenspektrometrischen Untersuchungen her bekannte Tatsache, daß sich $C_6H_5-CH_2^+$ -Ionen leicht in $C_7H_7^+$ -Ionen umlagern.

Eine theoretische Studie über die Struktur des $C_2H_6^+$ -Kations führte J. C. Lorquet (Lüttich, Belgien) unter Benutzung der Korrelationsdiagramm-Methode aus. Während A_2H_6 -Moleküle mit 12 Valenzelektronen (B_2H_6 , $C_2H_6^{2+}$) die vom Di-

boran her bekannte Wasserstoffbrücken-Struktur (D_{2h}) aufweisen und A_2H_6 -Moleküle mit 14 Valenzelektronen (C_2H_6) die Äthan-Struktur (D_3) besitzen, ergeben sich für das $C_2H_6^+$ -Ion mit 13 Valenzelektronen zwei nahe benachbarte Potentialminima, die den Konfigurationen D_3 und D_{2h} entsprechen und nur durch eine niedrige Energieschwelle getrennt sind. Das $C_2H_6^+$ -Ion sollte somit im Grundzustand eine leicht deformierbare Struktur aufweisen. Dieses Ergebnis vermag, die in den Massenspektren deuterierter Äthane beobachtete Erscheinung zu erklären, daß die Wasserstoff-Atome im Äthan-Kation leicht ausgetauscht werden.

[VB 697]

RUNDSCHAU

Xenonhexafluorid stellten J. G. Malm, I. Sheft und C. L. Chernik dar. 5,25 mMol Xenon und 110 mMol Fluor wurden in einem Nickel-Autoklaven 16 h auf 300°C/60 atm erhitzt. Bei -78°C wurde das überschüssige F₂ abgepumpt und das XeF₆ in eine auf -78°C gekühlte Falle sublimiert. Konventionelle Analysen wie auch radiochemische Versuche mit ¹³³Xe und ¹⁸F ergaben die Formel XeF₆. Im Massenspektrogramm zeigten sich das Ion XeF₆⁺ und seine Fragmente. XeF₆, das in Ausbeuten von teilweise über 90 % erhalten wurde, ist ein weißer Festkörper, Dampfdruck 7,5 Torr bei 0°C und 30 Torr bei 25°C; es wird bei 42°C gelb und schmilzt bei 46°C zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder farblos und fest wird. Der Dampf ist blaßgelb. Bei Zimmertemp. ist XeF₆ stabil und läßt sich in Nickel-Gefäßen unzerstört aufbewahren. Mit Wasserstoff und Wasser reagiert es heftig, während es sich in wasserfreiem HF ohne Reaktion löst. Im IR-Spektrum zeigt sich eine starke Bande bei 612 cm⁻¹; diese liegt in dem Frequenzbereich, in welchem Hexafluoride mit Bindungslängen von etwa 2 Å (z. B. UF₆) absorbieren. / J. Amer. chem. Soc. 85, 110 (1963) / -Ko. [Rd 538]

Eine Röntgenstrukturanalyse des Xenontetrafluorids führten D. H. Templeton, A. Zalkin, J. D. Forrester und S. M. Williamson aus. Sie benutzten einen gut ausgebildeten dodekaedrischen Kristall, dessen Durchmesser zwischen 0,13 und 0,24 mm lagen; Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen wurden mit Mo-K_α-Strahlung angefertigt. XeF₄ kristallisiert monoklin, Raumgruppe P₂1/n, $a = 5,050$ Å, $b = 5,922$ Å, $c = 5,771$ Å (jeweils $\pm 0,003$ Å), $\beta = 99,6 \pm 0,1^\circ$, 2 Moleküle pro Elementarzelle, Dichte = 4,04 g/ml. Das XeF₄-Molekül ist eben und innerhalb der Fehlergrenzen quadratisch (gefunder F-Xe-F-Bindungswinkel $89,7 \pm 0,9^\circ$). Die Xe-F-Bindungslänge beträgt 1,93 Å, der kürzeste intermolekulare F-F-Abstand 3,02 Å. Für die Elementarzelle des XeF₄ berichten S. Siegel und E. Gebert [1] ähnliche Resultate. / J. Amer. chem. Soc. 85, 242 (1963) / -Ko. [Rd 542]

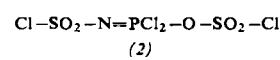
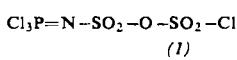
Die Kristall- und Molekülstruktur des Xenondifluorids untersuchten S. Siegel und E. Gebert sowie H. A. Levy und P. A. Agron. Röntgenbeugungsmessungen (Siegel et al.) ergaben, daß XeF₂ tetragonal in der Raumgruppe 14/mmm kristallisiert, $a = 4,315 \pm 0,003$ Å, $c = 6,990 \pm 0,006$ Å; Xenon-Atome in 000 und $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, röntgenographische Dichte = 4,32 g/cm³, 2 Moleküle pro Elementarzelle. Das F-Xe-F-Molekül ist linear, Bindungslänge $2,14 \pm 0,14$ Å. Einen genaueren Wert für die Bindungslänge lieferten Neutronenbeugungsmessungen (Levy et al.). Unter Zugrundelegung der von Siegel und Gebert für die Elementarzelle gefundenen Werte ergab sich die Bindungslänge Xe-F zu 2,00 Å. / J. Amer. chem. Soc. 85, 240, 241 (1963) / -Ko. [Rd 541]

[1] J. Amer. chem. Soc. 85, 240 (1963).

Einen spektrographischen Nachweis geringer Mengen von Fluor-Verbindungen in der Luft beschreiben K. M. Burrows und J. F. Horwood. In einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme, in die Strontiumnitrat-Lösung eingespritzt wird, bildet sich aus den Fluorverbindungen SrF, dessen Emission bei 5772 und 5780 Å gemessen wird. Die Nachweisgrenze liegt bei 47 µg Fluor im Liter. Liegt Fluor als SiF₄ vor, so können die in einer Bogenentladung emittierten Si-Linien bei 2516,1 oder 2861,6 Å zur Analyse verwendet werden. Die Nachweisgrenze läßt sich dann bis unter 0,5 µg Fluor im Liter Luft drücken / Spectrochim. Acta 19, 1, 17 (1963) / -Hz. [Rd 521]

Galliumoxydchlorid, GaOCl, wurde von P. Hagenmuller und A.-M. Hardy nach drei Methoden erstmals synthetisiert: $Ga_2O_3 + GaCl_3 \rightarrow 3 GaOCl$; $3 GaCl_3 + As_2O_3 \rightarrow 3 GaOCl + 2 AsCl_3$ (beide im Einschlüßrohr bei 300°C); $Ga_2O_3 + CCl_4 \rightarrow 2 GaOCl + COCl_2$ bei 150°C. Die kristallographischen Daten sind: $a = 5,653 \pm 0,006$ Å, $b = 8,328 \pm 0,004$ Å, $c = 5,081 \pm 0,005$ Å; $d_{\text{gemess.}} = 3,32$, $d_{\text{ber.}} = 3,37$; orthorhombisch; 4 GaOCl/Elementarzelle. Das hygrokopische GaOCl ist weniger hitzebeständig als AlOCl und zerfällt sich bei 410°C unter Bildung von Ga₂O₃ und GaCl₃. GaOBr wurde analog erhalten. / C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 256, 1784 (1963) / -Ma. [Rd 528]

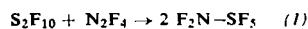
Ein Phosphor und Schwefel enthaltendes Säurechlorid der Struktur (1) oder (2) haben M. Becke-Goehring und J. Hartenstein durch Umsetzung von Triphosphornitrilchlorid mit Chlorsulfosäure bei 70 bis 80°C dargestellt. Unter Aufspaltung des Triphosphornitrilchlorid-Rings entsteht eine farblose Flüssigkeit der Formel PNS₂O₅Cl₄, die im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann ($K_p = 55$ °C/0,02 Torr, 63 °C/0,1 Torr). Im Phosphor-Kernresonanzspektrum zeigt sich eine Linie mit einer chemischen Verschiebung von 4 ppm



(gegen Orthophosphorsäure), was für die Koordinationszahl 4 am Phosphor spricht. Chemische Gründe sprechen für die symmetrische Formel (2). / Z. anorg. allg. Chem. 320, 27 (1963) / -Ko. [Rd 532]

Die Eignung von Molybdän- und Wolframhexacarbonyl mit Zusätzen organischer Halogenverbindungen als Polymerisationsstarter für Vinyl-Monomere prüften C. H. Bamford und C. A. Finch. Die kinetische Untersuchung mit Methylmethacrylat und CCl₄ zeigt, daß die Polymerisation radikalisch verläuft und durch CO stark gehemmt wird. Auch die Carbonyle wirken in hoher Konzentration als Inhibitoren. Ein kinetisches Schema wird angegeben; der Vergleich der kinetischen Daten von Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl zeigt, daß Molybdänhexacarbonyl unter diesen drei der aktivste Initiator ist. / Trans. Faraday Soc. 59, 118 (1963) / -Hz. [Rd 520]

Difluoramino-schwefelpentafluorid (1) erhielten G. H. Cady, D. F. Eggers und B. Tittle in 60 % Ausbeute aus S_2F_{10} und N_2F_4 bei $140^\circ C$ in einem Monel-Rohr:



Da S_2F_{10} und N_2F_4 bei erhöhter Temperatur in die Radikale $\cdot SF_5$ bzw. $\cdot NF_2$ zerfallen, dürfte (1) durch Kombination dieser beiden Radikale entstehen. (1) ist ein farbloses Gas vom $K_p = 17,6^\circ C$, das bei Zimmertemp. nicht mit H_2O , 0,1 N NaOH oder 0,1 N HCl reagiert. Bei $220^\circ C$ zerfällt es in SF_6 , SF_4 und N_2F_4 . Das ^{19}F -Kernresonanzspektrum bei $56,4\text{ MHz}$ zeigt folgende chemische Verschiebungen (gegen CCl_3F als Standard): -3710 Hz für NF_2 ; -2791 Hz für das Spitzenatom der SF_5 -Gruppe; -2084 Hz für die vier äquivalenten Basisatome der SF_5 -Gruppe. Die Kopplungskonstante für die beiden Fluor-Sorten der SF_5 -Gruppe beträgt $153,2\text{ Hz}$. / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 65 / -Ko. [Rd 543]

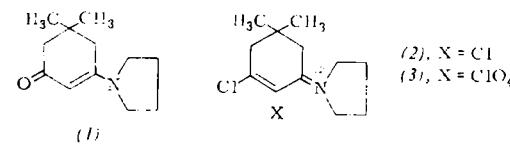
Die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in flüssigem Methan zwischen ihrem Schmelzpunkt und der kritischen Temperatur des Methans studierten A. J. Davenport und J. S. Rowlinson. Die Untersuchung von 24 Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 8 C-Atomen ergab zum Teil Mischungslücken, die sich mit steigender Temperatur verbreitern. Es gelten folgende qualitative Regeln: Die Mischbarkeit nimmt mit steigender Kohlenstoffzahl ab; geradkettige Isomere sind schlechter löslich als verzweigte, Olefine schlechter als Paraffine, Diolefine und Alkine noch schlechter, cyclische Verbindungen schlechter als acyclische. Am schlechtesten löslich sind Aromaten. Ein annähernder Zusammenhang zwischen der kritischen Temperatur der gelösten Stoffe und der unteren kritischen Lösungstemperatur wird aufgezeigt. / Trans. Faraday Soc. 59, 78 (1963) / -Hz. [Rd 519]

Eine leicht herstellbare Elektronenaustauscher-Kolonne für analytische Anwendungen beschreiben E. Cerrai und C. Testa. 5 g $^6\text{Ke}-\text{F}$ -Pulver (Poly-trifluorchloräthylen, 100–170 mesh) wird nach und nach mit 50 ml einer gesättigten Tetra-chlorhydrochinon-Lösung in Äther versetzt und das Lösungsmittel unter Rühren bei Zimmertemp. weitgehend verdunstet. Man überführt das Gemisch unter Zugabe von 2 n HCl in eine Kolonne von etwa 8 mm Durchmesser. Die Kolonne läßt sich durch Oxydationsmittel, etwa Fe^{3+} in schwach saurer Lösung, Ce^{4+} , Dichromat, Jodat oder Jod in schwach alkalischer Lösung in die oxydierte Form überführen (Bildung von Tetrachlorchinon) und durch Reduktionsmittel, z. B. Sn^{2+} , J^- in stark saurer Lösung, Fe^{2+} in stark saurer Lösung oder Ascorbinsäure, wieder reduzieren. Die Redoxkapazität beträgt ca. 1,6 mÄquiv./g Trockensubstanz. Mittels solcher Kolonnen lassen sich u. a. indirekte Redoxtitrationen ausführen. Zur Bestimmung des Reduktionsäquivalents einer Lösung läßt man sie durch die oxydierte Säule laufen, wäscht nach, gibt eine eingestellte oxydierende Lösung (z. B. Cer (IV)-sulfat) auf und bestimmt das restliche Oxydationsäquivalent der ausgeflossenen Maßlösung (z. B. jodometrisch). Das Oxydationsäquivalent einer Lösung läßt sich entsprechend bestimmen. Beispiele: indirekte Bestimmung von Eisen(III) in Gegenwart von Eisen(II), von Ascorbinsäure in Gegenwart von Glucose oder von Zinn(II) in Gegenwart von Eisen(II). / Analyt. chim. Acta 28, 205 (1963) / -Ko. [Rd 531]

Die Chromatographie wasserlöslicher Vitamine an Ionen-Austauscherpapieren untersuchten R. Hüttnerauch und L. Klotz. Die Substanzen werden besonders schnell und scharf getrennt. Kombinationen des Vitamin-B-Komplexes werden an Amberlite-Ionen-Austauscherpapier WA-2 getrennt, das mit Standardacetatpuffer ($pH = 4,62$) vorbehandelt wird. R_F -Werte für absteigende Chromatographie und Wasser als Laufmittel: Thiamin 0; Pyridoxin 0,04; Riboflavin 0,12; Nicotinsäureamid 0,18; p-Aminobenzoësäure 0,70; Folsäure 0,74; Panthenol 0,85; Na-Riboflavinphosphat 0,88; Ca-Pantothenat 0,96. / Experientia 19, 95 (1963) / -Re. [Rd 539]

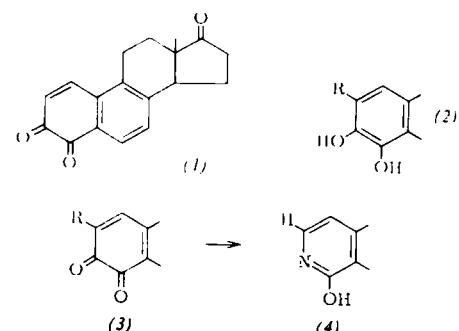
Ein Farbreagens für die Dünnschichtchromatographie der Steroide ist nach J. S. Matthews 0,5-proz. Vanillinlösung in H_2SO_4 /Äthanol (4:1) (1). Die Färbungen des frischbereiteten Reagens sind in Lösung wie auf Papier nicht genügend empfindlich. Dünnschichtchromatogramme (Silicagel G oder neutr. Al_2O_3) der meisten Steroide geben dagegen mit (1) bei $20^\circ C$ eine Farbreaktion; 5 min Erhitzen auf $100^\circ C$ verstärkt oder verändert die Farbe. Alle Steroide (einfache Grundkörper bis hochsubstituierte) werden erfaßt, wobei zahlreiche Farbtöne erhalten werden. Die Methode erlaubt z. B. die Unterscheidung von neun Corticoiden sowie von mehreren Pregnatriolen. / Biochim. biophysica Acta 69, 163 (1963) / -De. [Rd 489]

Ein Chloroiminium-chlorid aus einem Enaminoketon erhielten G. H. Alt und A. J. Spezzale. Aus 5,5-Dimethyl-3-N-pyrrolidyl-cyclohex-2-en-1-on (1) entstand mit Trichloracetylchlorid in Benzol oder CCl_4 das hygrokopische (2), das sich leicht in das beständige (3) umwandeln läßt. Es wird angenommen, daß zunächst aus (1) durch O-Acylierung eine 3-Trichloracetyl-Verbindung entsteht, in der anschließend das



Trichloracetat durch Chlorid-Ion ersetzt wird. Mit Tosylchlorid in Benzol bildet sich aus (1) ebenfalls ein hygrokopisches Salz, aus dem (3) erhalten werden kann. – Aus (1) und Acetylchlorid entstand ausschließlich die 2-Acetylverbindung. / Tetrahedron Letters 1963, 111 / -Kr. [Rd 535]

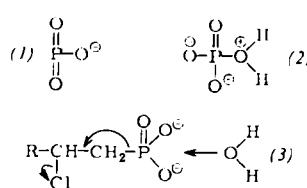
Eine neue Synthese aromatischer Azasteroide beschreibt L. R. Morgan. Sie beruht auf der bekannten intramolekularen Umlagerung von Aminobenzekinen (oder Amino-benzochinonen) mit Persäuren. Beispiel: DL-Equilenin-3,4-chinon (1) bildet mit HNO_3 in Eisessig 2-Nitro-4-hydroxy-equilenin ((2), $R=NO_2$), 58 % Ausbeute. Dieses geht mit Ag_2O in Methanol in 2-Nitroequilenin-3,4-chinon ((3) $R=NO_2$) über und mit $Na_2S_2O_4$ in 2-Amino-4-hydroxy-equilenin ((2), $R=NH_2$), 83 % Ausbeute. Dieses reagiert mit Ag_2O in



Methanol zu „Aminochinon“ ((3), $R=NH_2$), das mit Peroxysigsäure DL-2-Carboxy-3-aza-1,3,5: 10,6,8-östrapenten-4-ol-17-on bildet (25 % Ausbeute). Daraus entsteht mit Cu (4). / Chem. and Ind. 1963, 293 / -Ma. [Rd 534]

2-Halogen-alkylphosphonsäuren als neue Phosphorylierungsmittel untersuchten J. A. Maynard und J. M. Swan. Diese Säuren, $R-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2$, R z. B. $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_8$, zerfallen in wäßriger Lösung bei $pH > 5$ rasch und quantitativ unter Bildung von Chlorid, Phosphat und dem Olefin, aus dem sie mit PCl_5 leicht erhältlich sind. Als Intermediärprodukt des Zerfalls kann monomeres Metaphosphat (1) oder (2) angenommen werden. Beispielsweise sind Äthanol, Allylalkohol, Cyclohexanol und tert. Butanol mit 2-Chlordecylphosphonsäure in Gegenwart von 3 Mol

Cyclohexylamin mit guter Ausbeute in die Cyclohexylammonium-Salze der Alkylphosphate überführbar. Auch Phenol und p-Chlorphenol geben mit 83 bzw. 77 % Ausbeute die



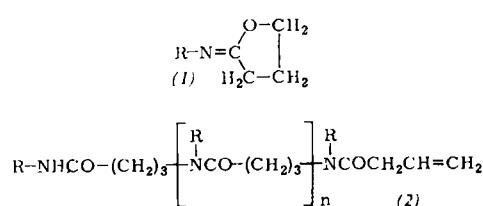
Di-(cyclohexylammonium)-Salze der Phosphate. Möglicherweise finden die Phosphorylierungen durch direkten Angriff von Alkohol oder Phenol auf die Phosphonsäure (3) oder ein intermediäres Amid statt. / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 61 / -Ma. [Rd 509]

Die Kinetik der Propylen-Polymerisation mit einem α -TiCl₃-Diäthyaluminiumchlorid-Katalysator in Heptan als Lösungsmittel wurde von J. C. W. Chien untersucht, wobei die aluminiumorganische Verbindung ¹⁴C-markiert wurde. Die Wachstumsreaktion verläuft als Reaktion erster Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 13,0 kcal/Mol. Ferner laufen zwei Übertragungsreaktionen mit den Aktivierungsenergien 18,6 und 7,6 kcal/Mol ab. Sämtliche Werte wurden bei 50°C ermittelt. Aus den kinetischen Werten wurden die mittleren Molekulargewichte berechnet, die gut mit den direkt aus der ¹⁴C-Aktivität ermittelten Werten übereinstimmen. Ferner ergab sich, daß die Konzentration der aktiven Äthylgruppen an der Oberfläche der Polymeren bei tieferer Temperatur vom Al/Ti-Verhältnis abhängt, bei höherer Temperatur nicht. / J. Polymer Sci. Part A, 1, 425 (1963) / -Ost. [Rd 553]

Nitroso-acetylene, R-C≡C-N=O, wurden in Lösungen von Dihex-(1)-inylquecksilber und Bis-[3.3-dimethylbut-(1)-inyl]-quecksilber in inerten Lösungsmitteln (CHCl₃, Tetrahydrofuran) nach Reaktion mit Nitrosylchlorid durch die blaugrüne Färbung, die Spektren und die Umsetzungen nachgewiesen. Die Lösungen sind extrem reaktionsfähig, z.B. tritt Kondensation mit aromatischen Aminen ein. Aus Lösungen von 1-Nitrosohex-(1)-in wurden das Hg-Derivat der Nitrosoverbindung, (C₆H₉NOHg)_n, und Valerylcyanid, n-C₄H₉COCN, isoliert. / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 13 / -Ma. [Rd 510]

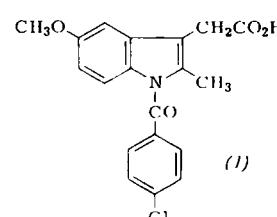
H-Brückenbindungen zwischen aktivierten CH-Gruppen und Ketogruppen wurden von D. June Sutor durch kristallographische Untersuchungen nachgewiesen. Als Maß für die Stärke der H-Brückenbindung dient die Verkürzung des \geq C-H \cdots O=C-Abstandes, der wesentlich kleiner ist als die Summe der van der Waalsschen Radien. Das aktivierende Atom (Cl, N) oder die aktivierende Gruppe (CO, CN, C≡C) muß in α -Stellung zur CH-Gruppe stehen oder durch ein konjugiertes System mit ihr verbunden sein. Da für Uracil, Thymin, Thymidin, Cytidin und DNS derartige H-Brücken nachgewiesen wurden, ist es wahrscheinlich, daß ihnen auch eine biologische Bedeutung zukommt. / J. chem. Soc. (London) 1963, 1105 / -Re. [Rd 547]

Über Synthese und Polymerisation N-substituierter 2-Imino-tetrahydrofurane (1) berichten T. Mukaiyama und K. Sato. (1) sind leicht durch Erhitzen (ca. 120°C, 10–30 min) von 2,2-Diäthoxytetrahydrofuran mit Aminen in Gegenwart von Spuren Eisessig in Ausbeuten bis zu 85 % erhältlich. Aliphatische und cycloaliphatische Amine reagieren schlechter. Bei-



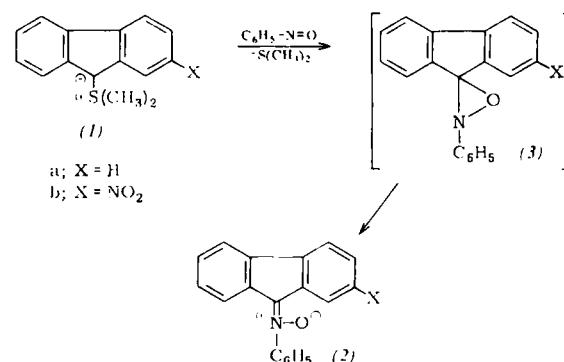
spielen: (1), R = p-Chlorphenyl, K_{p0.4} 124–125°C; R = Phenyl, K_{p2} 128°C; R = o-Methoxyphenyl, K_{p5} 168°C; Benzyl, K_{p3} 126–127°C; R = n-Hexyl, K_{p7} 65°C. (1) geben bei der Polymerisation mit BF₃-Ätherat als Katalysator unter Ringöffnung N-substituierte Polyamide (2). 2-Methyltetrahydrofuran erleidet dagegen vorwiegend eine Polymerisation vom Vinyl-Typ. Die Erweichungspunkte der (2) liegen bei 40–105°C, die Ausbeuten zwischen 50 und 95 %. / Bull. chem. Soc. Japan 36, 99 (1963) / -Ma. [Rd 529]

Über Indometacin, 1-(p-Chlorbenzoyl)-5-methoxy-2-methyl-indolyl-(3)-essigsäure (1), den bisher wirksamsten Vertreter einer neuen Klasse entzündungswidriger und antipyretischer nicht-steroider Verbindungen, berichten T. Y. Shen et al. (1) zeigt im Granulom-Hemmungstest wie im Fußödemtest gleich große Aktivität und ist beim intakten wie adrenalectomierten Tier gleich wirksam. Die entzündungshemmende Wirkung beträgt je nach Testart das 10- bis 85-fache derjenigen des Phenylbutazons. Die antipyretische Aktivität



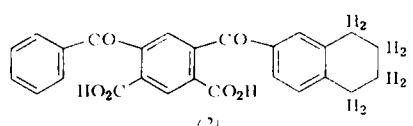
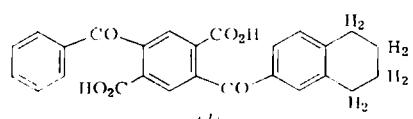
übertrifft die von Aminopyrin und Phenylbutazon um das 10- bzw. 20-fache. Die Synthese von (1), F_p = 153–154°C, geht von 5-Methoxy-2-methyl-indolyl-(3)-essigsäure aus. / J. Amer. chem. Soc. 85, 488 (1963) / -Ma. [Rd 545]

Eine Synthese von Nitronen über Schwefel-Ylide beschreibt A. W. Johnson. 9-Dimethylsulfonium-fluorenylid (1a) und sein Nitroderivat (1b) reagieren in Äther exotherm mit Nitrosobenzol, wobei in 96- bzw. 76-proz. Ausbeute die Nitrone (2a) bzw. (2b) entstehen. Sehr wahrscheinlich bilden



sich intermediär die Oxazirane (3a) und (3b), die aber nicht isolierbar sind, weil sie sich rasch zu den Nitronen isomerisieren. Ein Versuch, (3a) auf dem üblichen Wege darzustellen, führte gleichfalls zu (2a). Dieses Nitron entsteht auch bei der Umsetzung von Nitrosobenzol mit 9-Diazofluoren. / J. org. Chemistry 28, 252 (1963) / -Sk. [Rd 537]

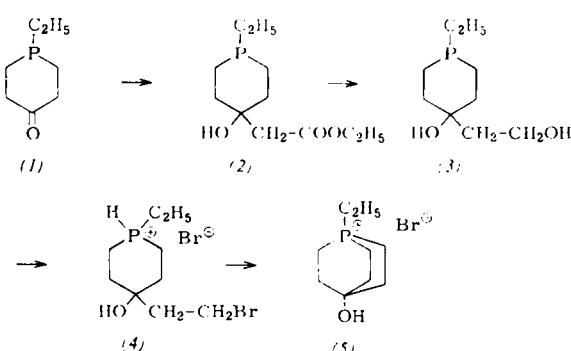
Eine neue Synthese des Hexacens teilen K. F. Lang und M. Zander mit. Benzophenontricarbonsäure-(2.4.5)-anhydrid gibt mit Tetralin und AlCl₃ in Tetrachloräthan ein Gemisch der Diketosäuren (1) und (2), das mit Zn/NaOH zum Gemisch der entspr. Dicarbonsäuren reduziert wird. Zn-Staub/ZnCl₂/NaCl-Schmelze des letzteren liefert unter Ringschluß hydrierte Hexacene, die durch Al₂O₃-Chromatographie in 6,15-Dihydrohexacen (3), 1,2,3,4,7,14-Hexahydrohexacen (4) und etwas Hexahydro-1,2-benzpentacen zerlegbar sind.



Dehydrierung von (3) mit Cu-Pulver bei 320°C/7 Torr im CO₂-Strom führt zum dunkelgrünen Hexacen, ebenso Dehydrierung von (4) mit 20-proz. Pd-Kohle bei 345°C/0.3 Torr. / Chem. Ber. 96, 707 (1963) / -Ma. [Rd 546]

Mit der Identifizierung der flüchtigen, geruchsbildenden Bestandteile von Bananen befassen sich Ph. Issenberg und E. L. Wick. Aus Bananenbrei wurde wie üblich über Dünnschichtverdampfer, Destillation usw. ein Konzentrat angereichert, das sodann gaschromatographisch und IR-spektroskopisch untersucht wurde. Es wurden gefunden: Pentan-2-on iso- und n-Butanol, i-Butyl- und i-Amylacetat, i-Amylalkohol, trans-2-Hexenal, i-Amylbutyrat, Äthanol, Äthylacetat und Pentan-2-ol. Noch nicht endgültig identifiziert wurden n-Propanol, n-Amyl- und n-Hexyl- sowie Methylacetat. Das IR-Spektrum indiziert ferner die Anwesenheit ungesättigter Substanzen (Ketone, Ester, Alkohole) sowie von weiteren Essigsäureestern. / J. agric. Food Chem. 11, [1], 2 (1963) / -Gä. [Rd 522]

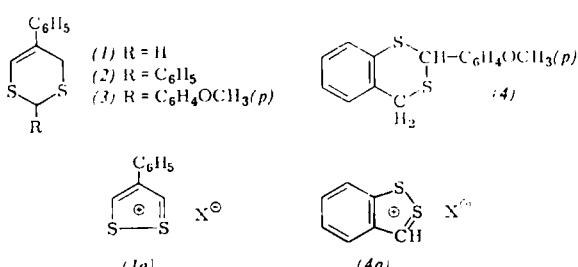
Die Synthese eines bicyclischen Phosphoniumsalzes mit Phosphor als Brückenkopf gelang erstmals L. D. Quin und D. A. Mathewes. 1-Äthyl-phosphorinan-4-on (1) wurde nach Reformatsky mit Zn/Äthyl-bromacetat zum 1-Äthyl-4-carb-



äthoxymethyl-4-hydroxy-1-phosphacyclohexan (2) umgesetzt, dieses mit LiAlH₄ zum entspr. Hydroxyäthyl-Derivat reduziert (3); (3) reagiert mit HBr zum Hydrobromid (4). Dieses wird schließlich in H₂O/Benzol mit Pottasche neutralisiert, der Benzolextrakt unter Rückfluß gekocht, wobei sich (5) abscheidet. Mit HClO₄ lässt sich (5) in das Perchlorat-Salz umwandeln. (5): Fp = 220°C, Fp (Perchlorat) > 200°C. / Chem. and Ind. 1963, 210 / -Gä.

[Rd 551]

Die Bildung von 1,2-Dithiolium-Salzen aus 1,3-Dithia-cyclohexen durch Dehydrierung und Ringverengerung beschreiben A. Lüttringhaus, M. Mohr und N. Engelhard. Dehydrierung der 1,3-Dithia-cyclohexene (1)-(4), die aus 1,3-Dithia-cyclohexan-5-on-Derivaten leicht zugänglich sind, mit SO₂Cl₂

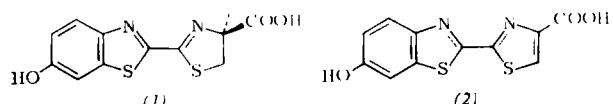


in Äther/Eisessig oder glatter mit Br₂/Eisessig führt zu den 1,2-Dithiolium-Salzen (1a) und (4a). (1a), 4-Phenyl-1,2-dithiolium-perchlorat, Fp = 202–204°C (Zers.), hellgelbe Nadeln, entsteht aus (1), (2) oder (3), Ausb. 12–21%; Bromid, Fp = 228–234°C (Zers.), gelbe Schuppen, Ausb. 46–50%; Jodid, Fp = 218–225°C (Zers.), rote Kristalle. (4a), Benzol-1,2-dithiolium-bromid, Fp = 174–175°C, entsteht aus (4), gelbe Kristalle, Ausb. 55–60%; Perchlorat, Fp = 173–175°C (Zers.), Ausb. 40%. / Liebigs Ann. Chem. 661, 84 (1963) / -Ma. [Rd 530]

Den Ursprung des Wasserstoffs der Methionin-Methylgruppe untersuchte R. L. Kisliuk. Bei Verwendung von Tetradeuterofolat als Cofaktor der Methionin-Methylgruppe konnte kein deuteriertes Methionin isoliert werden; bei der Methionin-Synthese in D₂O waren je ein D in der Methylgruppe und am α-C inkorporiert, während kein Verlust von Tritium aus der Methylgruppe des 5-Methyltetrahydrofolats während der Überführung dieser Gruppe auf das Homocystein festgestellt wurde. Es wird angenommen, daß Wasserstoff aus dem Wasser in die Methylgruppe während der Methylen-tetrahydrofolat-Reduktasreaktion (5,10-Methylentetrahydrofolat + NADH → 5-Methyl-tetrahydrofolat + NAD) inkorporiert wird. / J. biol. Chemistry 238, 397 (1963) / -De. [Rd 557]

Kristalline Isoenzyme der Lactatdehydrogenase (LDH) aus menschlichen Organen untersuchten E. D. Wachsmuth und G. Pfleger. Sie erhielten aus Nieren, Herzmuskel und Gehirn reinste Isoenzyme durch Extraktion aus dem homogenisierten Gewebe, Zentrifugation bei 2200 g, Fällung bei pH = 4,85 mit Essigsäure, Zugabe von Ca-Phosphat-Gel (pH = 7,2) und Elution mit M/3 Phosphatpuffer und mehrfache Ammoniumsulfatfällung zu Rohkristallisat, dessen Dialyse bei pH = 7,2 gegen M/30 Phosphatpuffer, Auftragen auf Sephadex-Säule und Elution durch einen NaCl-Gradienten. Die Isoenzym-Fraktionen (I–V) wurden noch 5- bis 6-mal mit Ammoniumsulfat umkristallisiert. Es konnten folgende Isoenzyme rein dargestellt werden (in Klammern spezif. Aktivität): aus Gehirn I–III, aus Niere und Herz je I und II (I 35000, II 40000 und III 53000; aus Herz bei 37°C: I 182000, II 92000). Isoenzyme gleicher Ladung (Elektrophorese) aus verschiedenen Organen ergaben gleiche Werte, z. B. bei Bestimmung der Substratabhängigkeit, Hemmung durch Sulfitionen, pH-Abhängigkeit der Enzymwirkung des Temperaturkoeffizienten und der Hitzestabilität. / Biochem. Z. 336, 545 (1963) / -De. [Rd 567]

Über Konstitution und Synthese des Luciferins der Feuerfliege, Photinus pyralis, berichten E. H. White, F. McCapra und G. F. Field. Luciferin, C₁₁H₈N₂O₃S₂, gibt bei Spaltung mit konz. HCl 6-Hydroxybenzothiazol und Cystein. Daraus und aus dem UV- und NMR-Spektrum leitet sich Konstitution (1), 2-(6-Hydroxybenzothiazolyl-(2))-Δ²-thiazolin-4-carbonsäure,



ab. Synthese: p-Anisidin → N-(4-Methoxyphenyl)-oxamidsäureäthylester → Thioamid → 6-Methoxybenzothiazol-2-carbonsäure → Amid → 2-Cyan-6-methoxybenzothiazol → 2-Cyan-6-hydroxybenzothiazol $\xrightarrow{\text{D-Cystein}}$ D-Luciferin. L-Luciferin, analog aufgebaut, gibt keine Lichtbildung. Dehydro-luciferin (2), das (1)-Oxidationsprodukt, wurde aus 6-Methoxybenzothiazol-2-thiocarboxamid und Brombenztraubensäuremethylester und Verseifung erhalten. / J. Amer. chem. Soc. 85, 337 (1963) / Ma.- [Rd 533]