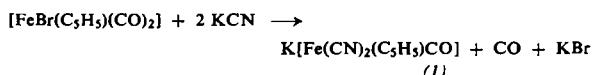


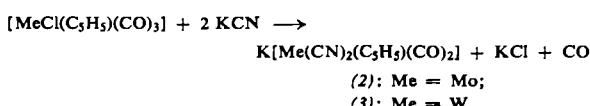
**Die Kristallstruktur der dichteren Xenontetrafluorid-Modifikation** hat *J. H. Burns* röntgenographisch untersucht. Beide Modifikationen entstehen nebeneinander, wenn man  $\text{XeF}_4$  bei Zimmertemperatur aus der Gasphase kristallisiert läßt. Die Kristalle der dichteren Modifikation unterscheiden sich durch den pyramidalen Habitus von der in Plättchen kristallisierenden gewöhnlichen Modifikation. Vermutlich handelt es sich bei der dichteren Form um eine bei Zimmertemperatur metastabile Tieftemperatur-Modifikation. Sie kristallisiert wie die gewöhnliche Form monoklin mit  $a = 6,64 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,33 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,40 \text{ \AA}$  (jeweils  $\pm 0,01 \text{ \AA}$ ),  $\beta = 92^\circ 40' \pm 5'$ . Die Raumgruppe ist wahrscheinlich  $P2_1/c$ . Mit 4  $\text{XeF}_4$ -Molekülen pro Elementarzelle ergibt sich die Dichte zu  $4,42 \text{ \AA}$  (Dichte der gewöhnlichen Modifikation:  $4,04 \text{ \AA}$ ). / J. physic. Chem. 67, 536 (1963) / -Ko.

[Rd 568]

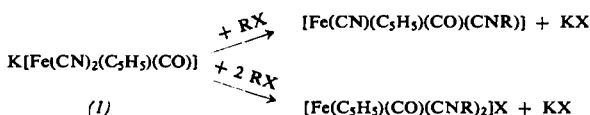
Über Metall-cyclopentadienyl-carbonyl-cyanid-Komplexe und die Alkylierung solcher Verbindungen zu Isonitril-Komplexen berichtet *C. E. Coffey*. Kalium-dicyano-cyclopentadienyl-carbonylferrat(II) (1) läßt sich z. B. aus  $\text{KCN}$  und Brom-cyclopentadienyl-dicarbonyleisen in wäßrig-alkoholischer Lösung darstellen:



Ähnlich wurden die entspr. Molybdän- und Wolfram-Komplexe gewonnen:



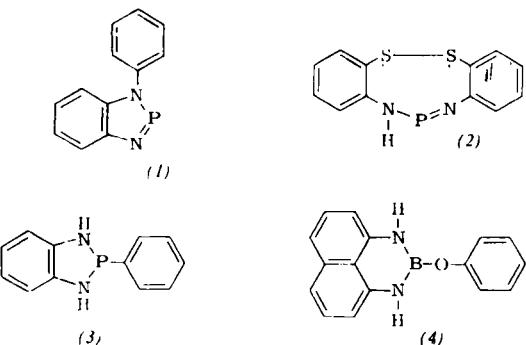
Mit einem Mol  $\text{KCN}$  läßt sich aus  $[\text{WCl}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$  der Komplex  $[\text{W}(\text{CN})(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$  (4) erhalten. Die Alkylierung des Fe-Komplexes (1) mit Alkylhalogeniden in Acetonitril ergibt je nach der Menge an Alkylhalogenid Mono- oder Di-isonitril-Komplexe:



Ähnlich wurde (4) zu  $[\text{W}(\text{CNCH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]^+\text{J}^-$  und (2) zu  $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{CNCH}_3)_2]^+\text{J}^-$  methyliert. / J. inorg. nucl. Chem. 25, 179 (1963) / -Ko.

[Rd 599]

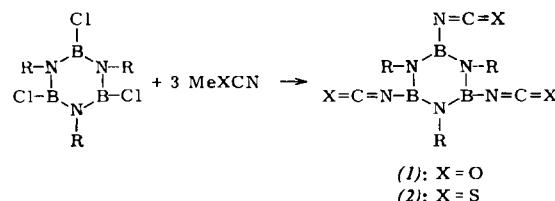
Die Umsetzung von Triarylphosphiten, -phosphoniten und -boraten mit aromatischen Diaminen untersuchten *K. Pilgram* und *F. Korte*. Aromatische o-Diamine reagieren bei ca.  $150^\circ\text{C}$  mit Triarylphosphit (nicht aber mit Triarylphosphat), wobei Phenol im Vakuum kontinuierlich entfernt werden muß, zu heterocyclischen Phosphor(III)-Verbindungen: N-Phenyl-o-phenylenediamin + Triphenylphosphit  $\rightarrow$  1-Phenylbenzo(d)-1,3,2-diazaphosphol (1),  $\text{Fp} = 350^\circ\text{C}$  (Zers.), 75 % Ausbeute;



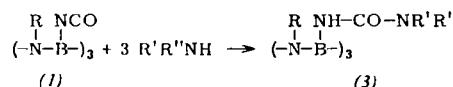
2,2'-Diamino-diphenyldisulfid  $\rightarrow$  11 H-Dibenzo(c,g)-(12,11,13,5,6)-phosphadiazadithionin (2),  $\text{Fp} = 333,5$  bis  $334^\circ\text{C}$ , 65 %. Triarylphosphonite geben Verbindungen des Typs (3). Triarylborate, z.B. Triphenylborat, liefern mit o-Diaminen, z.B. 1,8-Diaminonaphthalin, analoge heterocyclische B-Verbindungen, z.B. 2,3-Dihydro-2-phenoxy-2-boraperimidin (4),  $\text{Fp} = 94^\circ\text{C}$ . / Tetrahedron 19, 137 (1963) / -Ma.

[Rd 572]

**Isocyano-borazole (1) und Isothiocyanoborazole (2)** haben *M. F. Lappert* und *H. Pyszora* durch doppelte Umsetzung von Trichlorborazol mit Metallcyanaten bzw. -thiocyanaten dargestellt:



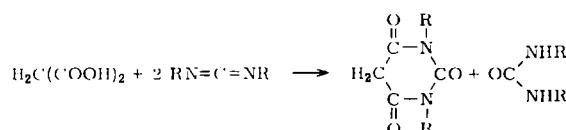
Durch Anwendung von weniger als 3 Molen Cyanat bzw. Thiocyanat konnten auch teilweise substituierte Produkte erhalten werden. Mit prim. oder sek. Aminen reagieren Isocyanoborazole zu Ureidoborazolen (3):



Dagegen ergibt die Reaktion mit Alkoholen unter Substitution und Ringspaltung Alkylborate. Isothiocyanate (2) reagieren mit Aminen unter Substitution zu Aminoborazolen sowie z.T. unter Ringspaltung zu Triaminoboranen. / J. chem. Soc. (London) 1963, 1744 / -Ko.

[Rd 598]

Eine neue Synthese substituierter Barbitursäuren beschreiben *A. K. Bose* und *S. Garratt*. Malonsäure (1) und substituierte Malonsäuren reagieren unter milden Bedingungen (Raumtemp., in Tetrahydrofuran) mit N,N'-disubstituierten Carbodiimiden unter Barbiturat-Bildung. Die Reaktion verläuft exotherm und liefert in einer Stufe bessere Ausbeuten als die



bekannten mehrstufigen Methoden. Beispiele: (1) + Dicyclohexyl-carbodiimid  $\rightarrow$  1,3-Dicyclohexyl-barbitursäure,  $\text{Fp} = 200$ – $201^\circ\text{C}$ , 65 % Ausbeute; 1,3-Dicyclohexyl-5,5-diäthylbarbitursäure,  $\text{Fp} = 160$ – $161^\circ\text{C}$ , 50 %; 1,3-Di-p-tolyl-5,5-diäthylbarbitursäure,  $\text{Fp} = 168$ – $168,5^\circ\text{C}$ , 31,5 %; 1,3-Dicyclohexyl-5-benzylbarbitursäure,  $\text{Fp} = 121^\circ\text{C}$ , 31,5 %. Die Reaktion von (1) und Äthylmalonsäure mit N,N'-Di-p-tolylcarbodiimid nimmt einen abweichenden Verlauf. / Tetrahedron 19, 85 (1963) / -Ma.

[Rd 573]

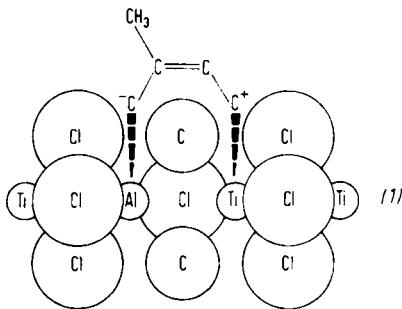
Neue experimentelle Befunde über die Aktivität von Ziegler-Katalysatoren werden von *J. Boor, jr.* diskutiert. Gibt man zu Katalysatorsystemen aus Titanchlorid und Zinkdiäthyl verschiedene Amine, so ändern sich Katalysatoraktivität sowie Taktizität und Molekulargewicht des entstandenen Polymeren.

Die Untersuchungsergebnisse von fünf Systemen unterstützen die Hypothese, daß auf der Kristalloberfläche von Titanchlorid Bezirke von herausragenden Titanatomen existieren, die unterschiedliches Komplexbindungsvermögen zu

elektronen-abgebenden Verbindungen zeigen. Da Zinkdiäthyl keine Komplexe mit monofunktionellen Aminen bildet, im Gegensatz zu Aluminiumalkyl, sind die beobachteten Effekte auf Wechselwirkungen zwischen Titanchlorid und Amin zurückzuführen. Die Verschiebungen in der Katalysatoraktivität und den Eigenschaften der Polymerisate sind sehr stark abhängig von der Art der Amine und vor allem von dem Verhältnis Zinkdiäthyl zu Titantrichlorid sowie Amin zu Titanchlorid. In die Untersuchung wurden einbezogen Trimethyl-, Triäthyl- und Tri-n-butylamin sowie Pyridin. In Abhängigkeit vom Verhältnis der Katalysatorkomponenten zueinander ergab sich ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes reziprokes Verhalten von Katalysatoraktivität zur Stereospezifität des gebildeten Polymeren. Diese Befunde werden teilweise damit erklärt, daß sich herausragende Titanatome an Ecken, Kanten oder Flächen des  $TiCl_3$ -Kristalls als starke Keime zur Komplexbildung sowohl für Olefine als auch für Amine anbieten. / J. Polymer Sci. 62, 45 (1962) / -Do.

[Rd 577]

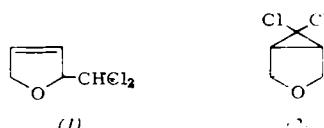
Die Wirkung von partiell getrennten Triisobutylaluminium- $TiCl_4$ -Katalysatoren bei der Polymerisation von Isopren wurde von W. M. Saltman geprüft. Von Katalysatoren, die bei Al/Ti-Verhältnissen von 0,5, 0,6, 1,0, 1,2, 2,0, 3,0 und höher gebildet waren, wurde der flüssige Anteil teilweise oder ganz durch Zentrifugieren abgetrennt und zur Polymerisation des Isoprens in Heptan verwendet; der vollständig abgetrennte Festkörper erwies sich hierbei als inaktiv, erhält aber



bei Zugabe von Triisobutylaluminium oder Diäthylaluminiumchlorid seine Wirksamkeit zurück. Mit steigendem Zusatz nimmt dabei die Wirksamkeit zu, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sprechen dafür, daß der Katalysator aus einem festen Komplex aus  $\beta\text{-}TiCl_3$  und einer metallorganischen Verbindung besteht und bei der Polymerisation die Zwischenstufe (1) vorkommt. / J. Polymer Sci. Part A, 1, 373 (1963) / -Ost.

[Rd 603]

Eine Konkurrenz zwischen Addition und Einschiebung von Dihalogencarben in eine CH-Bindung bei einem Olefin beobachteten J. C. Anderson und C. B. Reese. Bei Behandlung von 2,5-Dihydrofuran mit einem geringen Überschuß an Dichlorcarben (aus Trichloressigsäure-äthylester mit  $NaOCH_3$



bei  $0^\circ\text{C}$  entsteht ein Gemisch aus 2-Dichlormethyl-2,5-dihydrofuran (1)  $K_{p19} = 72-74^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,4933$ , und, als Hauptprodukt, 6,6-Dichlor-3-oxa-bicyclo[3.1.0]-hexan (2),  $K_{p21} = 76-78^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,4980$  (Gesamtausbeute 62%). Mit Dibromcarben entstand in 28 % Ausbeute ein Gemisch aus den entspr. bromierten Verbindungen. / Chem. and Ind. 1963, 575 / -Ma.

[Rd 574]

Phosphoribosyl-ATP-pyrophosphorylase, (1), das erste an der Histidin-Biosynthese beteiligte Enzym, konnte von R. G. Martin angereichert und untersucht werden. (1) spielt eine Rolle bei der Histidin-Biosynthese in *Salmonella typhimurium*,

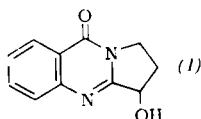
dessen Mutante his-EF-135 20 bis 30-fache Pyrophosphorylase-Aktivität besitzt. Durch hochtouriges Abschleudern der Zelltrümmer, Fällen des Überstandes mit Spermin, Fällen des Überstandes mit Ammonsulfat und Chromatographie an DEAE-Cellulose wurde 620-fache Anreicherung gegenüber Wildzellen-Extrakten erreicht. (1) (Sedimentationskonstante  $S = 9,6$ ) ist in Untereinheiten ( $S = 5,6$ ) spaltbar. (1) wirkt über Phosphoribosyl-Enzym-Zwischenprodukte (Enzym + Phosphoribosyl-pyrophosphat → Phosphoribosyl-Enzym (2) + Pyrophosphat; (2) + ATP → Enzym + N-(5'-Phosphoribosyl)-ATP). Die durch (1) bewirkte L-Histidin-Inhibition ist außerordentlich spezifisch; (1) kann reversibel verändert werden, so daß es histidin-wirksam wie -unwirksam auftreten kann („rückläufige Inhibition“). / J. biol. Chemistry 238, 257 (1963) / -De. [Rd 556]

Mit der quantitativen Phenol-Bestimmung im Zigarettenrauch befaßte sich A. W. Spears. Filter- und filterfreie Zigaretten wurden in bekannter Weise auf einer Rauchmaschine abgeraucht, der Rauch in Kühlfallen kondensiert, das Kondensat mit NaOH aufgenommen, angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde nach weiterem Reinigungsprozessen schließlich eingedampft und der Rückstand gaschromatographiert. (Als Tracer und Standard wurde eine bekannte Menge  $^{14}\text{C}$ -Phenol zugegeben.) Folgende phenolische Körper konnten identifiziert werden: Phenol; 2-, 3- und 4-Methoxyphenol; ortho-, meta- und para-Kresol; 3- und 4-Äthylphenol; 2,4-, 2,5- und 2,6-Xylenol; 2,4,6-Triethylphenol. Die Filterwirksamkeit verschiedener Zigarettenarten in bezug auf Phenol lag zwischen 40 und 70 %, der Phenolgehalt zwischen 60–108  $\mu\text{g}/\text{Zig.}$  (filterfrei) und 9–35  $\mu\text{g}/\text{Zig.}$  (Filter). / Analytic. Chem. 35, 320 (1963) / -Gä. [Rd 597]

Stoffwechselstörungen bei Protozoen durch Thalidomid. Zur Klärung der Frage, ob die durch Thalidomid hervorgerufenen Nervenreaktionen und Mißbildungen durch Stoffwechselstörungen verursacht werden, untersuchten O. Frank und Mitarb. den Einfluß von Thalidomid auf das Wachstum von Protozoen. Die Vermehrung der Protozoen wurde bei Zugabe von 2 bis 6 mg Thalidomid/ml Nährmedium vollständig gehemmt. Diese Hemmung konnte durch Zusätze von Nicotinsäure, Nicotinsäureamid oder Diphosphopyridin-nucleotid (DPN) sowie z. T. auch durch Zusatz von Vitamin K<sub>1</sub> deutlich vermindert oder vollständig aufgehoben werden. Vermutlich greift Thalidomid entweder an jener Stelle in den Stoffwechsel ein, an der die Nicotinsäure in das DPN überführt wird, oder es stört die Verwendung von DPN und Vitamin K<sub>1</sub> bei der Zelloxydation. Derartige Untersuchungen an Protozoen können als rasche und genaue Prüfungen auf toxische Nebenwirkungen von Arzneimitteln neuerdings neben Tierversuchen und klinischen Tests größere Bedeutung für die Beurteilung der Präparate erlangen. / Science (Washington) 139, 110 (1963) / -Rr. [Rd 540]

Physiologische Nebenwirkungen von Phenolphthalein. Bei der Verwendung von Phenolphthalein als Laxans können bei Verabreichung von großen Mengen abdominale Koliken, Herzklagen und gelegentliche Kollapsen auftreten; häufiger werden Hautausschläge beschrieben, die z. T. über den ganzen Körper verteilt sind und bei denen es nicht selten zu Ulceration oder Blasenbildung sowie zu Pigmentreaktionen kommt. Eine allergische Reaktion gegen Phenolphthalein, die sich in einer schubweisen Erkrankung mit Fieber, Ausschlag, Kniegelenkschmerzen und Perikarditis äußerte und die mit diesen Symptomen einen Lupus erythematoses disseminatus (Zehrrrose), eine schubweise verlaufende Krankheit mit stets tödlichem Ausgang vortäuschte, wurde unlängst von K. J. B. Lewin beobachtet. Die Patientin hatte das Laxans über mehrere Jahre benutzt, ehe die erste allergische Reaktion auftrat. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die allergischen Reaktionen ein Jahr lang ausblieben, nachdem die ersten Symptome aufgetreten waren, obwohl das Laxans während dieser Zeit weiterhin eingenommen wurde. / Arch. Toxikol. 20, 28 (1963) / -R. [Rd 585]

**Vasicinin, ein bronchodilatorischer Wirkstoff aus *Adhatoda Vasica Nees*, einem immergrünen Busch, dessen Blätter in der Eingeborenen-Medizin Indiens als Heilmittel bei Erkältungen, Husten, Bronchitis und Asthma verwendet werden, wurde von *D. R. Mehta, J. S. Naravane und R. M. Desai* isoliert, die seine Struktur aufklärten. Vasicinin (1),  $C_{11}H_{10}N_2O_2$ ,  $F_p = 200-201^\circ C$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -100^\circ$  (0,5 % in Chloroform), (Hydrochlorid  $F_p = 232-234^\circ C$ ), ist 2,3( $\alpha$ -Hydroxytrimethylen)-4-chinazolon, was aus der Identität des Naturstoffes mit der**



durch Oxydation von Vasicin,  $C_{11}H_{12}N_2O$ , mit 30-proz.  $H_2O_2$  erhaltenen Substanz folgt. Bei der Oxydation tritt leicht Racemisierung ein. Sowohl (-)- wie (+)-Vasicinon sind aktive Bronchodilatoren, Vasicin dagegen ein Bronchoconstrictor. / *J. org. Chemistry 28, 445 (1963) / -De.* [Rd 643]

**Chronisch-schleichende Quecksilber-Vergiftungen** in der zahnärztlichen Praxis wurden bisher nur selten in der Literatur aufgeführt. Zwei Vergiftungsfälle, die in der gleichen Praxis auftraten, wurden neuerdings von *S. Preussner, H.-P. Klöcking und G. Bast* beschrieben. Die Erkrankungen waren auf unvorsichtiges Hantieren mit Quecksilber bei der Herstellung von Amalgamplomben zurückzuführen; Reste des Quecksilbers gelangten z. T. auf den Fußboden und sammelten sich dort in den Fugen an, so daß sich ein Gehalt von 0,175 mg Hg/m<sup>3</sup> in der Raumluft ergab. Als wesentlichste Symptome der Vergiftungen traten psychische Veränderungen wie erhöhte Reizbarkeit, Unruhe und Schlaflosigkeit, daneben auch heftige Kopfschmerzen auf; in beiden Fällen fehlten die für chronische Quecksilbervergiftungen typischen Mundschleimhautveränderungen. Die Hg-Ausscheidung im Urin war stark erhöht; sie konnte unter Schwefelbadbehandlung sowie im einen Fall auch durch Injektion von Dithioglycerin gesteigert werden. Nach 1½ Jahren lagen die Urin-Hg-Werte im Normalbereich, doch blieben als Restsymptome der Vergiftung innere Unrast und Schlaflosigkeit, z. T. auch heftige Kopfschmerzen zurück. / *Arch. Toxikol. 20, 12 (1963) / -R.* [Rd 586]

## LITERATUR

**Lehrbuch der organischen Chemie**, von *F. Klages*. Bd. II: Theoretische und allgemeine organische Chemie. Walter De Gruyter & Co., Berlin 1962. 3. Aufl., XIX, 639 S., 145 Abb., geb. DM 56.-.

Mit diesem dreibändigen, 1954 erstmals erschienenen Lehrbuch [1] möchte der Verfasser dem Studenten „in einem einzigen Werk ein neuzeitliches Gesamtbild seiner Wissenschaft geben“. Diese große Aufgabe wurde mit bemerkenswerter Sorgfalt und einem deutlich spürbaren Bestreben nach Klarheit und Systematik durchgeführt. Nun liegt die dritte Auflage des zweiten Bandes vor, die sich im Charakter und im Inhalt gegenüber den älteren nicht wesentlich geändert hat. Die Chemie der letzten 10 Jahre weist aber markante neue Züge auf.

Die Besprechung der physikalischen Methoden beginnt jeweils mit Definitionen und der Ableitung von Gleichungen, wie man sie in Lehrbüchern der Physikalischen Chemie finden kann. Der Bestimmung von Verbrennungswärmern wird der gleiche Platz eingeräumt wie den Schwingungsspektren. Fehlermöglichkeiten und Einzelheiten wie die Anharmonizitätskorrektur findet man, die Anwendung der IR-Spektren dagegen nicht. Der Cotton-Effekt wird erklärt, die Arbeiten von *Djerassi* und *Mislow* und die Oktantenregel sucht man vergeblich, den Kerr-Effekt, Mikrowellen und Massenspektren ebenfalls. Die Darstellung hört an vielen Stellen gerade dort auf, wo es heute für die Organische Chemie interessant wird, und wo sie eigentlich beginnen sollte. Bei der Besprechung von Mesomerie und Lichtabsorption wird immer noch nicht zwischen der Stabilisierung des Grund- und angeregten Zustandes unterschieden (171–184)!

Bei der Mesomerie und ihrer Anwendung auf Reaktionsmechanismen findet man eine Vielzahl abgestufter Ausdrücke, die zu Mißverständnissen Anlaß geben können: Grundstruktur, Grenzstruktur, aktive Grenzstruktur, Biradikalstruktur, Zwischenzustand, Formalbindung und  $\pi$ -Elektronenbrücke (z. B. 300, 303, 305, 307). Auch Worte wie Übermolekül und Wasserstoffeffekt gehören zur eigenen Nomenklatur dieses Buches. Man vermißt aber die Entropie, die kinetische, thermodynamische oder stereoelektronische Kontrolle und den Spannungsabbau im Übergangszustand.

Oft wird auf unmeßbar schnelle Reaktionen hingewiesen (241, 270, 277, 339, 374, 376, 384) und festgestellt, daß nur

Bindungselektronen durch Licht angeregt werden können (57, 170); daß die Synthese von Naturstoffen mit mehreren Asymmetriezentren häufig auf unüberwindliche Schwierigkeiten stößt (459), oder daß man keine Angaben über die Molekülgestalt bei mittleren Ringen machen kann (523). Diese Behauptungen fallen in eine Zeit, in der das Gegenteil erwiesen ist, und die Lösung gerade dieser Probleme charakterisiert die moderne Entwicklung.

Das Buch schließt mit einem Kapitel über Stereochemie, in dem vorwiegend elementare Dinge, zuletzt die wahre Molekülgestalt erläutert werden. Sollte man nicht damit den Unterricht in Organischer Chemie beginnen?

Die Ausstattung ist sehr gut, Druckfehler sind recht selten (35, 65, 152, 209, 241, 247, 327, 347, 365, 368, 369, 452).

Obwohl einige moderne Probleme und Methoden angeschnitten und 24 Literaturstellen ab 1960 zitiert werden, hinterläßt das Buch einen traditionsbedingten und zurückblickenden Eindruck. Ist es notwendig, daß sich ein Student an Hand der Überwindung falscher Vorstellungen im Laufe der Zeit mühevoll bis zur heutigen Erkenntnis durchringen muß? Klare und einfache Dinge können so immer noch als schwieriges Problem erscheinen. Dieses Buch trägt vieles zum Gesamtbild unserer Wissenschaft bei, es ist aber nicht neuzeitlich genug, um den heutigen Studenten auf die Chemie von morgen vorzubereiten, und zeigt, daß es einem einzelnen wohl nicht mehr möglich ist, dem Vorhaben des Autors gerecht zu werden.

*H. Musso [NB 43]*

**The Enzymes**, Bd. 6: Group Transfer, Syntheses coupled to ATP-Cleavage, herausgeg. von *P. D. Boyer, H. Lardy und K. Myrbäck*. Academic Press, Inc., New York-London 1962. 2. Aufl., 684 S., geb. \$ 20.-.

Beim heutigen extensiven Stand der Enzymologie erfüllen die „Enzymes“ einen segensreichen Zweck, und man erwartet die neuen Bände mit Interesse. Es wird nicht enttäuscht, denn auch der vorliegende Band ist ebenso hervorragend wie seine Vorgänger [1]. Der sechste Band dieser großangelegten Zusammenfassung der Chemie und der Wirkungsmechanismen der Enzyme enthält die Gruppenübertragungs-Reaktionen und die durch ATP-Energie gespeisten Synthesen des Stoffwechsels. Zunächst werden die allgemeinen Prinzipien der

[1] Vgl. *Angew. Chem. 65, 44 (1953); 66, 91 (1954); 67, 167 (1955); 71, 50 (1959); 72, 1005 (1960).*