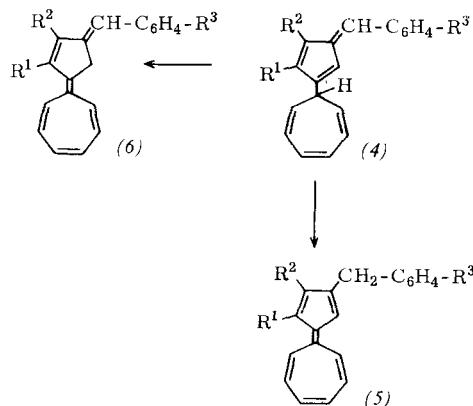


– konkurriert bei der analogen Umlagerung von (4b) mit zunehmendem Acceptorcharakter von R³ die Bildung der vinylogen Heptafulvene (6b). Das chemische Verhalten dieser Substanzklasse – glatte Addition von Säuren und von Basen, Ort des elektrophilen Angriffs, Adduktbildung – ist in Einklang mit der im Übergangszustand begünstigten π -Elektronen delokalisierung.



(a): R¹R² = —C₄H₄—; R³ = —CN, —Cl, —H, —OCH₃, —N(CH₃)₂
 (b): R¹ = R² = H; R³ = —CN, —Cl, —H, —OCH₃, —N(CH₃)₂

NMR-spektroskopische Untersuchungen an (4) bis (6) sowie an Prototypen von (2) und (3) ergaben, daß in diesen cyclischen gekreuzt-konjugierten Bindungssystemen die π -Bindungen weitgehend lokalisiert sind. Unter Annahme dieses für Olefine typischen Wechsels der Bindungslängen führen MO-Rechnungen für (1) (Nakajima) zu einer experimentell verifizierten N-V-Anregung [*] (berechnet 3,20 eV; gefunden 3,16 eV).

[VB 782]

Komplexbildungsreaktionen mit Polymolybdat-Ionen

K. F. Jahr, Berlin

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 20. Januar 1964

Bei konduktometrischen, potentiometrischen, spektralphotometrischen und salzkryoskopischen Titrationen von angesäuerten Na₂MoO₄-Lösungen (1,0 bis 1,6 H⁺/MoO₄²⁻) mit Lösungen von Te(OH)₆ können Tellurmolybdate nachge-

[*] Unter N-V-Anregung versteht man Elektronenübergänge vom höchsten besetzten Molekülniveau zum niedrigsten Anregungs-Singulettzustand.

wiesen werden. Mit zunehmender Konzentration an Te(OH)₆ entstehen in Lösungen mit 1,0 bis 1,14 H⁺/MoO₄²⁻ nacheinander ein Tellur-1:12-, -1:7- und -1:6-Molybdat; bei 1,33 H⁺/MoO₄²⁻ bildet sich zuerst der 1:7-, dann der 1:6-Komplex. Bei Titrationen mit Al³⁺-Salzlösungen entstehen erst ein Aluminium-1:7-, dann ein -1:6-Molybdat; ein 1:12-Komplex ist nicht nachweisbar.

Der Tellur-1:6-Komplex, das bekannte TeMo₆O₂₄⁶⁻, bildet einen ebenen Ring aus sechs MoO₆-Oktaedern mit Te⁶⁺ in der Mitte. Der neue 1:7-Komplex wird als Additionsverbindung von H₄TeO₆²⁻ an das „Paramolybdat-Ion“, Mo₇O₂₄⁶⁻, gedeutet, der neue 1:12-Komplex als 1-Tellur-2-hexamolybdat-Ion mit Te⁶⁺ als oktaedrisch koordiniertem Zentral-Ion zwischen zwei sandwichartig übereinanderliegenden Mo₆O₂₄-Ringen. Das 1-Tellur-1-hexamolybdat ist, wie die salzkryoskopischen Messungen zeigen, bei zwei H⁺/MoO₄²⁻-Verhältnissen (1,14 und 1,50) optimal beständig, weil es aus zwei verschiedenen Hexamolybdat-Ionen entstehen kann, die bei diesen Verhältnissen vorherrschen.

Durch konduktometrische Titration von sauren Molybdatlösungen (1,5 H⁺/MoO₄²⁻) mit freier H₃PO₄ bildet sich unter H⁺-Verbrauch ein Phosphor-1:12-Molybdat. Dieser Komplex, der erst in stärker saurer Lösung unter Kondensation in das bekannte 1-Phosphor-1-dodekamolybdat übergeht, wird als Einschlußverbindung mit einem Phosphat-Ion in einem hohlkugelförmigen Dodekamolybdat-Ion gedeutet, das in derart sauren Lösungen mit einem Hexamolybdat-Ion im Gleichgewicht steht. Daß das Dodekamolybdat-Ion einen Hohlraum hat, der die Bildung von Einschlußverbindungen gestattet, wird durch die ebenfalls konduktometrisch und spektralphotometrisch nachgewiesene Entstehung eines 1-Methylrot-1-dodekamolybdat-Ions gezeigt. Setzt man einer Molybdatlösung mit 1,5 H⁺/MoO₄²⁻ Methylrot zu, so wird die zunächst rote Lösung allmählich gelb, weil der Indikator beim Einbau in den Hohlraum des Dodekamolybdat-Ions in das Anion überführt wird. Selbst bei Zugabe von viel Schwefelsäure wird die Lösung nicht wieder rot; Phosphorsäure dagegen verdrängt den Indikator aus dem Hohlraum unter Bildung des stärker komplexen 1-Phosphor-dodekamolybdat-Ions, und der wieder frei gewordene Indikator färbt die Lösung rot. — Zutropfen von Ammoniak zur gelben Lösung des Einschlußkomplexes bewirkt den Abbau der Dodeka- zu Hexamolybdat-Ionen, setzt somit den Indikator in Freiheit, der die zunächst noch saure Lösung rot färbt.

Einschlußkomplexe können sich unter Kondensation in echte Heteropolysäuren umwandeln, die rein anorganische Chelatkoplexe sind. Eingeschlossen und komplexbunden werden aber nur solche Reaktionspartner, die nach Größe, Struktur und Koordinationsvermögen in den Hohlraum des Isopolyanions hineinpassen.

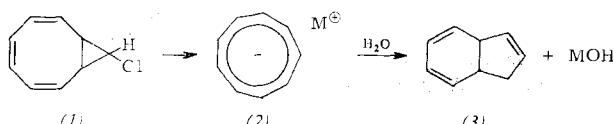
[VB 784]

RUND SCHAU

Die Elektronenspinresonanzspektren der niedrigsten Triplettzustände von Benzol, Toluol, Triptycen und Tribenzotriptycen maßen M. S. deGroot und J. H. van der Waals. Die Triplettzustände wurden durch UV-Bestrahlung in glasig erstarrter Lösung bei 77 oder 20°K erzeugt. Aus der Analyse der stark temperaturabhängigen Linienform der Spektren ließen sich folgende Schlüsse ziehen: die energieärmste Konfiguration von Benzol im ersten Triplettzustand ist kein reguläres Sechseck; äquivalente Konformationen dieses Moleküls wandeln sich etwa 10⁹–10¹⁰ mal in der Sekunde ineinander um. Bei den Triplettzuständen von Triptycen und Tribenzotriptycen wandert die Anregungsenergie zwischen den Benzol- bzw. Naphthalin-Teilsystemen, beim Tribenzotriptycen etwas langsamer als beim Triptycen. Bei Temperaturerniedrigung sinkt die Geschwindigkeit der Energiewanderung; bei 20°K ist der Übergang von Anregungsenergie bei Tri-

benzotriptycen von einem Naphthalinsystem zum andern praktisch nicht mehr möglich. / Molecular Physics 6, 545 (1963) / –Hz. [Rd 802]

Das Cyclononatetraenyl-Anion (2), ein aromatisches 10-Elektronen-System mit geschlossenen Molekularorbital-Schalen, stellten T. J. Katz und P. J. Garratt sowie E. A. Lalancette und R. E. Benson dar. Die Kernresonanzspektren des Kalium-, Lithium- und Tetraäthylammonium-cyclononatetraenids zeigen ein Singulett bei etwa τ = 3 ppm für die neun Ringprotonen und bestätigen einen planaren Ring mit neunzähliger Symmetrieachse sowie einen Elektronen-Ringstrom. Tetramethylammonium-cyclononatetraenid kann als stabiles, farbloses, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Salz isoliert werden. (2) ist eine stärkere Base als das Cyclopentadienyl-Anion. Hydrolyse von (2) führt zum cis-8,9-Dihydro-



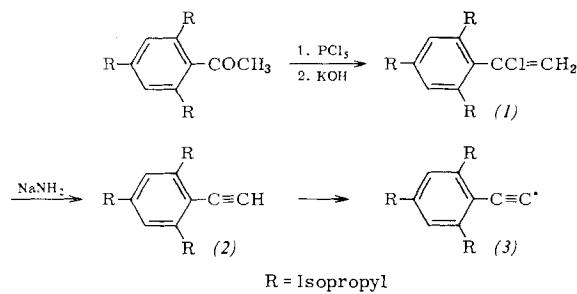
inden (3). Das Anion (2) entsteht durch Metallierung des 9-Chlor-bicyclo[6.1.0]-nona-2,4,6-triens (1) mit Lithium in Tetrahydrofuran oder durch Ätherspaltung der entsprechenden 9-Methoxy-Verbindung mit Kalium. / J. Amer. chem. Soc. 85, 2852, 2853 (1963) / -Gm. [Rd 811]

Rd 811

Die Photolyse des Naphthalins verläuft nach den EPR-Messungen von *S. Siegel* und *K. B. Eisenthal* über eine Triplett-Triplett-Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ m}\mu$; in Diäthyläther-Glas bei 77 °K). Ein solches Molekül besitzt insgesamt eine Anregungsenergie von 172 kcal(7,5 eV)/Mol. Die Intensität des EPR-Signals des Naphthalins im ersten angeregten Triplettzustand (NT) nimmt nach erster Ordnung bezüglich der Naphthalin-Ausgangskonzentration und nach zweiter Ordnung bezüglich der eingestrahlten Lichtenergie ab, während gleichzeitig nach den gleichen Ordnungen eine Äthylradikal-EPR-Bande zunimmt. Außer dem Äthyl konnten keine anderen Radikale (z. B. Äthoxy, Naphthalin⁻, Naphthalin⁺) oder freie Elektronen gefunden werden. Für den Reaktionsverlauf werden Photoionisation und direkte Energieübertragung auf das Lösungsmittel diskutiert. / 145. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 11 T / -Jg. [Rd 744]

[Rd 744

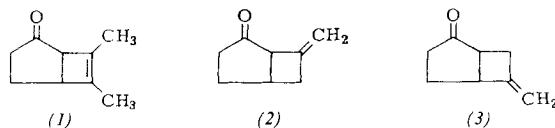
Ein stabiles Äthynyl-Radikal beschreiben H. Tani, Masanori Tanabe und F. Toda. HCl-Abspaltung aus 2.4.6-Tri-(isopropyl)-phenyl- α -chloräthylen (1), $F_p = 122 - 124^\circ\text{C}$, mit NaNH_2 in flüss. NH_3 gibt das relativ beständige Acetylen (2), $K_p = 117 - 118^\circ\text{C}/6 \text{ Torr}$, eine farblose Flüssigkeit, die kein ESR-Spektrum zeigt. Bei vierwöchigem Stehen bei Raumtemperatur



tur oder beim Erhitzen auf 80 °C im Einschlüßrohr wird (2) zuerst rot, dann violett und zeigt jetzt ein einziges ESR-Signal, das dem Äthynil-Radikal (3) zuzuordnen ist. / Chem. and Ind. 1963, 1589 / -Ma. [Rd 736]

[Rd 736]

Die Photokondensation ungesättigter Verbindungen mit ungesättigten Ketonen gelang P. L. Eaton u. β-ungesättigte Ketone konnten photochemisch an Dreifach- und kumulierte Bindungen addiert werden. Cyclopentenon reagiert mit 2-Butin zum Cyclobuten (1). Aus Allen und Cyclopentenon entsteht



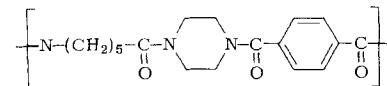
ein Gemisch aus ungleichen Teilen der Methylencyclobutane (2) und (3) (Ausbeute 62 %) / 145. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 4 Q / -Ma. [Rd 739]

[Rd 739]

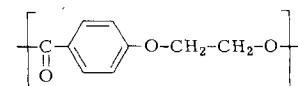
Eine selektive Vergiftung Palladium-katalysierter Wasserstoff-Austauschreaktionen zwischen Benzol-Derivaten und D₂O durch Pyridin und selektiven Austausch der gleichen Verbindungen mit D₂O an nichtvergiftetem Ni-Kieselgur bei

schreiben C. G. Macdonald und J. S. Shannon. Bei ausreichend hoher Selektivität können diese Reaktionen zur Herstellung in spezifischen Stellungen deuterium- und tritium-markierter Verbindungen dienen. Bei mehrstündigem Röhren von 10-proz. Pd-Kohle (aktiviert mit H₂), Substrat und D₂O bei 99 °C im evakuierten Einschlüßrohr werden alle H-Atome von Benzol, Toluol, Xylolen und Äthylbenzol ausgetauscht. In Gegenwart von Pyridin reagiert dagegen ringständiger H in o-Stellung zu Alkylgruppen viel langsamer als die übrigen H-Atome. Mit D₅-Pyridin verläuft der Austausch aller Ring-H-Atome viel langsamer als der von Alkyl-H, ebenso mit D₂O und 20-proz. Ni-Kieselgur-Katalysator. In Äthylbenzoat sowie o-, m- und p-Toluylsäure-äthylester als Substrat und Pd-Katalysator wird zur Estergruppe o-ständiger H, selbst ohne Pyridin, langsamer ausgetauscht als die anderen Ring-H-Atome. Carbäthoxy-H tauscht praktisch nicht aus. / Tetrahedron Letters 1963, 1349 / -Ma. [Rd 726]

Zwei neue synthetische Fasern, eine Polyazin- und eine Polyesteräther-Faser, werden in Japan halbtechnisch hergestellt. Die erste entsteht durch Mischkondensation von Caprolactam, Piperazin und Terephthalsäure, wobei die drei Monomeren willkürlich verteilt sind:



Die Eigenschaften der Faser liegen zwischen denen von Nylon und Polyester, mit verbesserter Wasseraufnahme und Färbbarkeit, und kommen denen der Wolle von allen Synthesefasern am nächsten. Die andere Faser unterscheidet sich von Polyäthylenterephthalat durch das Fehlen einer CO-Gruppe. Sie besitzt viele der günstigen Eigenschaften der Polyesterfaser und zusätzlich Alkaliresistenz. Das Monomere, p- β -Hydroxyäthoxybenzoësäuremethyleneester, wird durch Carb-

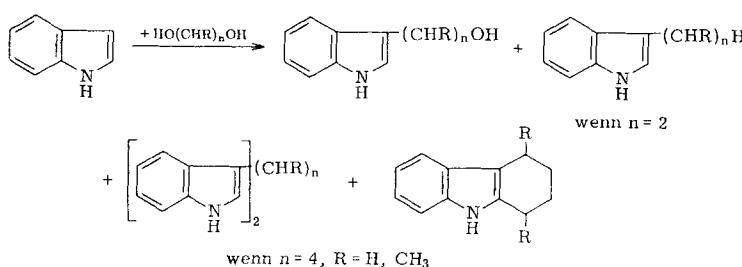


oxylierung von Phenol und Behandlung mit Äthylenoxyd und Methanol hergestellt. / Chem. Week 93, Nr. 14, 79 (1963) / -Ma. [Rd 737]

Decarbobenzoylierung mit flüssigem Bromwasserstoff gelingt nach *M. Brenner* und *H. Ch. Curtius* bei Carbobenzoxy-Aminosäuren und -Peptiden durch Lösen von 1 Teil der Verbindung bei -80°C in 10–20 Teilen kondensiertem HBr und Entfernen der Kühlung, Verdampfen des HBr unter Wasserausschluß und anschließende Rekristallisation des Hydrobromids. Das Verfahren eignet sich besonders für sehr empfindliche Substanzen und für schwerlösliche Carbobenzoxy-Peptide, da flüssiges HBr ein ausgezeichnetes Lösungsmittel ist und unter mildesten Bedingungen entfernt werden kann. Z. B. wurden thioestergruppen-haltige Peptide in 70–90 % Reinausbeute decarbobenzoxylert. / *Helv. chim. Acta* 46, 2126 (1963) / –De. [Rd 792]

Die Wirkung lysogener Induktion auf die Desoxyribonucleasen von Escherichia coli K 12 λ haben D. Korn und A. Weissbach untersucht. Bei lysogener Induktion von K 12 λ mit Mitomycin C oder bei Infektion sensibler K 12-Zellen mit letalen Mutanten des Bakteriophagen λ tritt neben drei bekannten DNAsen eine neue DNase auf. Diese neue Exonuclease vermag DNS zu Mononucleotiden abzubauen, wobei der Abbau 5- bis 6-mal schneller erfolgt als bei hitzenaturierter DNS. λ- und K 12 λ-DNS werden von der neuen DNase gleich schnell abgebaut. Sie lässt sich durch DEAE-Cellulose-Chromatographie als letzte DNase abtrennen. In Extrakten von normalen, nichtinduzierten *E. coli* K 12 λ ist sie nicht zu finden. / J. biol. Chemistry 238, 3390 (1963) / -De. [Rd 813]

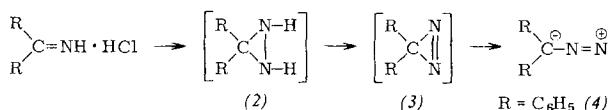
Eine Synthese von Indolyl-(3)-alkanolen beschreiben H. E. Johnson und D. L. Heywood. Indol reagiert in Gegenwart einer Base bei 225–300 °C mit Diolen unter Bildung von Indolyl-(3)-alkanolen, Indolyl-(3)-alkanen und Di-[indolyl-(3)]-alkanen. β -Alkoxyäthanol-Derivate reagieren gleichartig. In



einigen Fällen entstehen Carbazol-Derivate als seltenes Beispiel einer basen-katalysierten Additionsreaktion in 2-Stellung des Indolkerns. / 145. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 60 Q / –Ma.

[Rd 731]

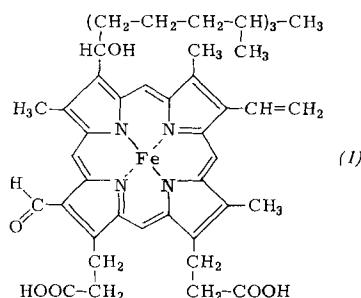
Ringöffnung einer cyclischen Azoverbindung zu einem Diazo-alkan, eine neue Umlagerung, beobachteten C. G. Overberger und J. P. Anselme. Reaktion von Benzophenonimin-hydrochlorid in flüssigem NH₃ mit einer methanolischen Lösung von Hydroxylamin-O-sulfonsäure (1) bei –70 °C gibt ein Reaktionsgemisch, das beim Stehen an der Luft tiefrot wird. Unter N₂ tritt keine Rotfärbung auf, wohl aber bei O₂-Zutritt oder HgO-Zugabe. In der roten Lösung wurde Diphenyldiazomethan durch Umwandlung in Benzophenonazin nachgewiesen. Es wird Zerfall von (1) in „Nitren“,



N–H, Addition von NH an die C=N-Bindung von Benzophenonimin zum Hydrazin (2), Oxydation von (2) zur Azo-verbindung (3) und schließlich Umlagerung zu Diphenyldiazomethan (4) angenommen. Die treibende Kraft hierfür sind die raumbeanspruchenden Phenylgruppen, die die Spannung des Dreiringes erhöhen. Alle Versuche zur Isolierung von (3) mißlangen. / Tetrahedron Letters 1963, 1405 / –Ma.

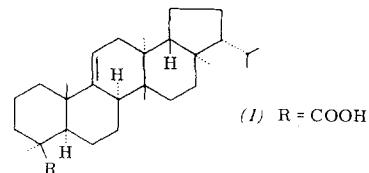
[Rd 729]

Die Konstitution des Cytohämins, dessen Bedeutung für die Zellatmung schon seit längerer Zeit bekannt ist, haben M. Grassl, U. Coy, R. Seyffert und F. Lynen aufgeklärt. Aus Rinderherzen in Form des Hydrochlorids isoliertes Cytohämin, (1), wurde in Cytoporphyrin überführt (Hydrierung mit H₂/Pd in HCOOH). Abbauprodukte bei der CrO₃-Oxydation von Cytoporphyrin waren Hämatinsäure, Methyläthylmaleimid und ein lipophiles Maleimid, das mit dem neu synthetisierten Methyl-(5.9.13-trimethyl-tetradecyl)-maleimid [K_p = 167–171 °C/10^{–5} Torr (Ölbad), n_D²⁰ = 1,4835] identisch ist. Durch KMnO₄-Oxydation von (1) entsteht



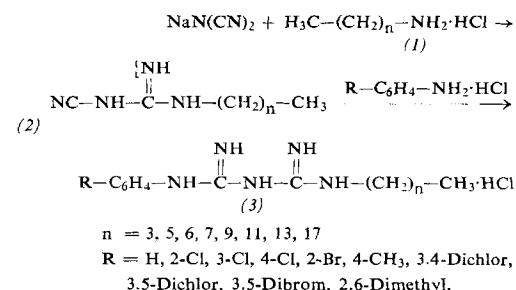
Methyl-äthyl-pyrrol-dicarbonsäure. Aus den Spaltprodukten, deren massenspektrometrischen und gaschromatographischen Untersuchungen, spektroskopischen Daten und Befunden anderer Autoren ergab sich die Strukturformel (1) für das Cytohämin. / Biochem. Z. 338, 771 (1963) / –De. [Rd 793]

Über Isolierung und Konstitution von Davallsäure, einem Tri-terpen mit neuartigem C-Gerüst, berichten K. Nakanishi, Yong-Yeng Lin, H. Kakisawa, Hong-Yen Hsieh und H. C. Hsieh. Davallsäure, C₃₀H₄₈O₂, Fp = 283 °C, die aus dem Rhizom eines chinesischen Farns, *Davallia divaricata*, der als Tonikum und Diureticum in Taiwan verwendet wird, isoliert wurde, ist eine pentacyclische, ein COOH und eine trisubstituierte Doppelbindung enthaltende Verbindung (1). LiAlH₄-Reduktion gibt Davallol (R=CH₂OH), Fp = 169



bis 170 °C, dessen CrO₃-Oxydation Davallal (R=CHO), Fp = 149 °C, Reduktion des letzteren nach Wolff-Kishner einen mit Fernen (R=CH₃), Fp = 167 °C, identischen Kohlenwasserstoff. In Verbindung mit NMR-, UV- und IR-Spektren sowie verschiedenen Abbaureaktionen ergibt sich für Davallsäure Konstitution (1). / Tetrahedron Letters 1963, 1451 / –Ma. [Rd 738]

Mit langkettigen Alkylgruppen am N⁵ substituierte N¹-Arylbiguanidine (3) wurden von E. J. Modest, D. H. Trites und G. E. Foley hergestellt und in Analogie zu den als Antimetaboliten bekannten, in 2-Stellung mit langkettigen Alkylgruppen substituierten 4,6-Diamino-1-aryl-1,2-dihydro-s-triazinen auf ihre biochemische Hemmwirkung geprüft. Die Substanzen wurden aus den Alkyldiamin-hydrochloriden (1)



durch Umsetzen mit Natriumdicyanamid zu den Alkyldicyanamiden (2) und anschließende Reaktion mit Arylamin-hydrochloriden erhalten. Sie erwiesen sich bei der Untersuchung sowohl für Mikroorganismen als auch für in-vitro-Zellkulturen als Hemmstoffe. Es ist möglich, daß die Verbindungen im biologischen System enzymatisch zu entsprechenden Dihydro-triazenen cyclisiert werden. Die nicht oder nur mit kurzkettigen Alkylgruppen substituierten Aryl-biguadine waren unwirksam. / 145. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 22 O / –R. [Rd 817]

Das stärkste bekannte animalische Gift kommt in der Haut des kolumbianischen Pfeilgiftfrosches, *Phylllobates bicolor*, vor. F. Märki und B. Witkop fanden, daß noch 0,05 γ des auf das 60-fache angereicherten Giftstoffes tödlich für eine 10 g schwere Maus sind. Das Gift ist eine Base, löslich in Chloroform, mit einem Molekulargewicht von 399,2401 (ber. 399,2408). Molekulargewicht und Bruttozusammensetzung sind kürzlich an einer Probe von nur 40 γ mit einem doppelt-fokussierenden Massenspektrometer bestimmt worden. / Experientia 19, 329 (1963) / –Wi. [Rd 794]