

delt. Durch Chromatographie an DEAE-Cellulose erhielt man Polythymidylsäure (5b), $n = 1-10$, in gleicher Ausbeute und Reinheit wie bei der Aufarbeitung mit Essigsäureanhydrid/pyridin [3].

Eingegangen am 28. Februar 1964 [Z 715]

[1] H. Schaller u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 85, 3828 (1963).

[2] H. G. Khorana: Some Recent Developments in the Chemistry of Phosphate Esters of Biological Interest. Wiley, New York 1961, Kap. 5.

[3] H. G. Khorana, J. P. Vizolyi u. R. K. Ralph, J. Amer. chem. Soc. 84, 414 (1962).

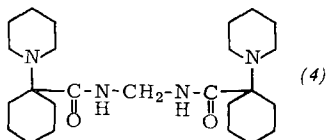
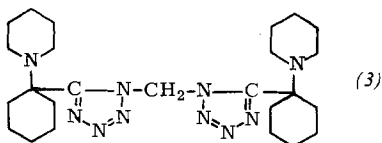
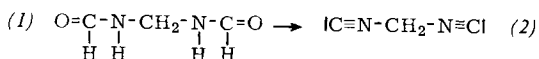
Synthese von 1.1-Di-isonitrilo-methan

Von Doz. Dr. R. Neidlein

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

Verbindungen mit mehreren Isonitrilgruppen an einem Kohlenstoffatom sind bisher nicht bekannt. Bis(formylamino)-methan (1) [1] diente als Ausgangssubstanz für die Herstellung des 1.1-Di-isonitrilomethans (2).

Bei etwa -60°C wurden aus 0,05 Mol Bis(formylamino)-methan mit 0,1 Mol Phosgen in Gegenwart von 35 ml Triäthylamin 2 Moleküle Wasser abgespalten [2] und das Di-isonitrilomethan mit Methylenchlorid extrahiert. Bei etwa -30°C ist 1.1-Diisonitrilo-methan in Lösung 10–20 min haltbar, während es nach Entfernung des Lösungsmittels sofort unter starkem Erwärmen zu einer schwarzen Masse polymerisiert. Wird jedoch die noch kalte Extraktionslösung sofort mit äquimolaren Mengen Cyclohexenyl-piperidin und benzolischer Stickstoffwasserstoffsäurelösung [3] versetzt, so ist das Bis-tetrazol-Derivat (3) (Fp = $243-244^\circ\text{C}$) nach Entfernen



des Lösungsmittels zu isolieren; außerdem ist das 1.1-Bis-(1-piperidino-cyclohex-1-ylcarbonylamino)-methan (4) (Fp = $106-107^\circ\text{C}$) nach Ugi [3] gewonnen worden.

Eingegangen am 31. März 1964 [Z 718]

[1] P. Knudsen, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2700 (1914).

[2] I. Ugi, W. Betz, U. Fetzer u. K. Opfermann, Chem. Ber. 94, 2814 (1961).

[3] I. Ugi, Angew. Chem. 74, 9 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 8 (1962).

Aliphatische Nitriloxyside [1]

Von Prof. Dr. G. Zinner und Apotheker H. Günther

Institute für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universitäten Marburg und Münster

Wir haben aus Hydroxamsäurechloriden (1) durch HCl-Eliminierung bei etwa -15°C in inerten Lösungsmitteln mehrere aliphatische Nitriloxyside (2) in Substanz erhalten. Ihr IR-Spektrum zeigt eine ausgeprägte Absorptionsbande

bei $4,40\ \mu$; bei Raumtemperatur dimerisieren sie wie erwartet bald zu Furoxanen (3). Sie geben glatte Additionsreaktionen mit z. B. Mercaptanen [zu (4)], Aminen [zu (5)] und Hydrazinen [zu (6)], sowie Cycloadditionen mit z. B. Diphenylketen [zu (7)] und Butadien [zu (8) und (9)].

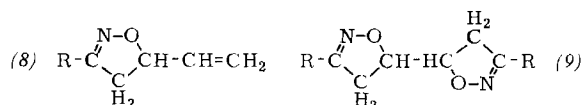
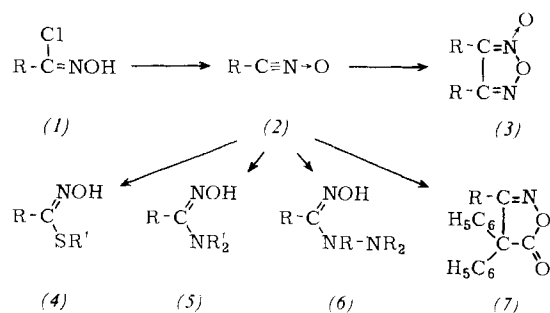


Tabelle 1. Substituenten und Schmelzpunkte der Verbindungen (1) bis (9).

R	Schmelzpunkte [$^\circ\text{C}$]				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
CH ₃	-3 [2]	-5	-13 [3]	55 [a]	92 [b]
(CH ₃) ₃ C	33	18	67	14 [c]	139 [b]
(C ₂ H ₅) ₂ CH	17	-33	-2	77 [c]	57 [b]

R	Schmelzpunkte [$^\circ\text{C}$]			
	(6)	(7)	(8)	(9)
CH ₃	64			
(CH ₃) ₃ C		138	-3	177

[a] R' = $n\text{-C}_4\text{H}_9$
 [b] R' = $(\text{CH}_2)_5$
 [c] R' = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$.

Eingegangen am 23. März 1964 [Z 703]

[1] 17. Mitt. über Hydroxylamin-Derivate. — 16. Mitt.: G. Zinner u. W. Ritter, Arch. Pharmaz. 296, 681 (1963).

[2] Siehe auch O. Piloty u. H. Steinbock, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3101 (1902).

[3] R. Scholl, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3490 (1890) gibt an: $K_p = 106,5-107,5^\circ\text{C}/14\ \text{Torr}$, $K_p = 223^\circ\text{C}/726\ \text{Torr}$.

Der Stoffwechsel von cis- β - γ -Enoyl-Coenzym A-Verbindungen

Von Doz. Dr. Dr. W. Stoffel, Dipl.-Chem. R. Ditzer und Dipl.-Chem. H. Caesar

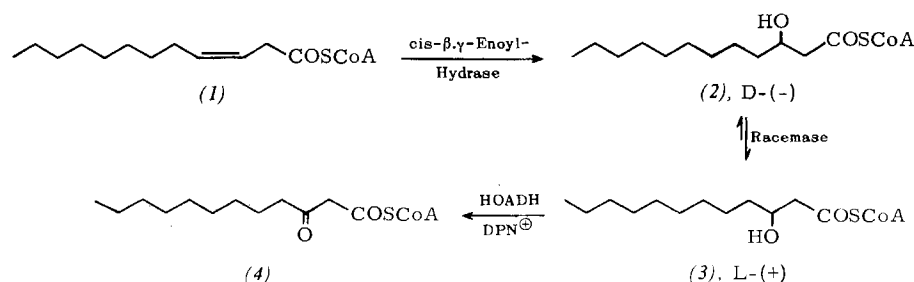
Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Köln

Im Verlauf der β -Oxydation von Mono- und Polyenfettsäuren mit cis-olefinischen Doppelbindungen entstehen Coenzym-A-Derivate cis- β - γ - oder cis- α - β -ungesättigter Fettsäuren. Wir haben den weiteren Stoffwechsel der cis- β - γ -Enoyl-CoA-Verbindungen am Beispiel des cis-3-Dodecenyl-CoA (1) untersucht, das bei der β -Oxydation der Ölsäure entsteht.

Entgegen früheren Berichten [1–3] vermag Crotonase (1) nicht zu hydratisieren. Diese Reaktion katalysiert vielmehr eine aus Lebermitochondrien angereicherte cis- β - γ -Enoyl-Hydrazase. Das Produkt ist D-(-)- β -Hydroxylauoyl-CoA (2), das durch eine aus Mitochondrien isolierte Racemase racemisiert wird. L-(+)- β -Hydroxylauoyl-CoA (3) wird durch die für die L-(+)-Form spezifische β -Hydroxyacyl-Dehydrogenase

(HOADH) zu β -Ketolauroyl-CoA (4) dehydriert und so aus dem Gleichgewicht entfernt.

Folgende Beobachtungen bestätigen diesen Reaktionsverlauf:
1. Nur in Gegenwart von cis- β - γ -Enoyl-Hydase, Racemase und HOADH entsteht reduziertes Pyridinnucleotid (DPNH).



D-(-)- β -Hydroxylauroyl-CoA (2) wird nur in Gegenwart von Racemase und HOADH zu (4) dehydriert.

2. Nach der Inkubation von 35 μ Mol [5- 14 C]-cis-3-Dodecenoyl-CoA (1) mit cis- β - γ -Enoyl-Hydase und Racemase ließen sich durch Verseifung, Veresterung und gaschromatographische Trennung 3,0 mg rac. β -Hydroxylaurinsäuremethylester (Fp = 27 °C) isolieren. Die optische Drehung von D-(-)- oder L-(+)- β -Hydroxylaurinsäuremethylester ($[\alpha]_D^{20}$ =

$\pm 19,5^\circ$; $c = 1$ in CHCl_3) änderte sich in Blindversuchen unter den Bedingungen der Isolierung nicht.

Durch diese Reaktionen gewinnen die ungesättigten Fettsäuren Anschluß an den Stoffwechselcyclus der gesättigten Fettsäuren [4], so daß unsere Kenntnis von der β -Oxydation

aller in der Tierwelt vorkommenden Fettsäuren damit vollständig ist.

Eingegangen am 25. März 1964 [Z 717]

- [1] J. R. Stern u. A. DelCámpillo, J. biol. Chemistry 218, 985 (1956).
 [2] S. J. Wakil u. H. R. Mahler, J. biol. Chemistry 207, 215 (1954).
 [3] D. E. Green in: Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids. Pergamon Press, London 1963, S. 102.
 [4] W. Seubert, G. Greull u. F. Lynen, Angew. Chem. 69, 359 (1957).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Bindung und Struktur bei Halbleitern

H. Krebs, Stuttgart

GDCh-Ortsverband Aachen, am 21. Februar 1964

Die Elektronendichteverteilung im LiF- [1] und im Diamantgitter [2] läßt sich nach Art einer O-Näherung durch Moleküleigenfunktionen erklären, die aus Atomeigenfunktionen benachbarter Atome gebildet sind. Diese Moleküleigenfunktionen zeigen sehr schön die Konzentration der Elektronenwolke am Atom mit der höheren effektiven Kernladung (Nichtmetall-Atom). Häufig wird diese Konzentration aus traditionellen Gründen, aber unberechtigt, einem „ionogenen Bindungsanteil“ zugeordnet.

Bei Gittern mit der Koordinationszahl 3 oder 4 [z. B. diamantähnliche Gitter oder Flußspatgitter (Be_2C)] weisen die Atomeigenfunktionen in Hohlräume des Gitters, was zu einer Lokalisation der Bindungselektronen führt. Bei der Koordinationszahl 6 und höher (z. B. PbS-Gitter) führen p- und d-Elektronen zu durchlaufenden mesomeren Bindungssystemen mit einer gewissen Delokalisation der Bindungselektronen. Unterschiede in der effektiven Kernladung benachbarter Atome [Sr, Pb, S im SrS (Isolator) und PbS (Halbleiter)] stören die Delokalisation stärker als eine gewisse Hybridisierung (As, verzerrtes NaCl-Gitter, Metall).

Die numerischen Werte der Moleküleigenfunktion im As-Gitter im Bereich zwischen benachbarten Atomen einer Doppelschicht und zwischen benachbarten Atomen benachbarter Doppelschichten verhalten sich etwa wie 2:1.

Der leichte Übergang zwischen p-, d- und hybridisierten Zuständen gestattet es den Valenzelektronen, sich dem jeweiligen Bewegungszustand der Atome anzupassen, wodurch die geringen Viscositäten der Schmelzen echter Metalle und Halbmetalle wie Sb und Ge (auch InSb) bedingt sind.

[VB 804]

[1] J. Krug, H. Witte u. G. Wölfel, Z. physik. Chem. NF. 4, 36 (1955).

[2] S. Göttlicher u. E. Wölfel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 891 (1959).

Die Größe der Solvathüllen des Polyvinylalkohols in wäßrigen Lösungen

S. Peter, Hannover

GDCh-Ortsverband Hannover, am 20. Februar 1964

Das Fließverhalten wäßriger Lösungen von Polyvinylalkoholen mit den Molekulargewichten 20000, 85000 und 180000 wurde von 20 bis 50 °C bei Konzentrationen bis zu ca. 10 Gew.-% mit einem Couette-Viscosimeter untersucht. Der Hydrolysegrad der aus Polyvinylacetat durch alkalische Verseifung gewonnenen Substanzen betrug 98 %.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Viscosität bei Abwesenheit von Wechselwirkungskräften zwischen den gelösten Teilchen wurden die Aktivierungsenergien für den Fließvorgang ermittelt. Bei geringen Konzentrationen entsprechen sie der Aktivierungsenergie für das Fließen reinen Wassers. Mit wachsender Konzentration steigt die Aktivierungsenergie und scheint einem Grenzwert von ca. 6,2 kcal/mol zuzustreben.

Nach einer Beziehung von Franck wurde der effektive, rheologisch immobile Volumenanteil in der Lösung ermittelt. Das effektive, rheologisch immobile Volumen, das auf die Gewichtseinheit der gelösten Substanz entfällt (als φ_{sp}^0 bezeichnet), strebt mit wachsender Verdünnung einem Grenzwert φ_{sp}^0 zu, der der Viscositätszahl $[\eta]$ proportional ist (Tabelle 1). Die Vorstellung, daß große Solvathüllen in den wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösungen vorliegen, wird dadurch bestä-

Tabelle 1. Grenzwerte φ_{sp}^0 für $c \rightarrow 0$ bei 20 °C.

Molekulargewicht	φ_{sp}^0 [ml]	Immobilisiertes Wasser [Mol/Mol Monomeres] [a]	$[\eta]$ [cm ³ /g]
20000	14,7	36	44,1
85000	27,5	67	82,5
180000	39,8	97	119,4

[a] Unter der Annahme ermittelt, daß die Dichte des Wassers in der Solvathülle gleich der des reinen Wassers ist.