

Reaktion angeregter Sauerstoffmoleküle können Sauerstoff-Molekülen im Grundzustand oder in angeregten Zuständen zur Ozonbildung in Höhen unter 100 km beitragen. Eine Reihe von Reaktionen, die N_2^+ -Ionen in andere geladene Teilchen, Atomionen wie O^+ in Molekülionen durch Ladungsübertragung oder durch Atomionen-Austauschprozesse überführen, oder für die Abreaktion von O_2^+ -Ionen verantwortlich sind, wurden nach mehreren neuen Methoden untersucht: von J. Sayers und D. Smith (Birmingham) durch zeitauf lösende massenspektroskopische Beobachtung des Nachleuchtens atmosphärischer Gase, von C. H. Bloomfield und J. B. Hasted (London) durch Analyse zweier Ionenbeweglichkeits-Banden, die durch das Einschießen eines Ionen-

strahls in ein Drift-Rohr hervorgerufen wurden, von R. C. Whitten und I. G. Popoff (Stanford), die Geschwindigkeitskonstanten aus ionosphärischen Beobachtungen bestimmten. Zwei Arbeiten, von G. R. Cook, B. K. Ching und R. A. Becker (Los Angeles) sowie von R. E. Huffman, Y. Tanaka und J. C. Larrabee (Bedford) enthielten neue, sehr genaue Messungen der Stickstoff- und Sauerstoff-Absorptionsquerschnitte im Vakuum-Ultraviolett, die nicht nur für das Verständnis der Bildungsgeschwindigkeit der primären Photoradikale, sondern auch für die Berechnung der Eindringtiefe der Sonnenstrahlung in die Erdatmosphäre als Funktion der Wellenlänge wichtig sind.

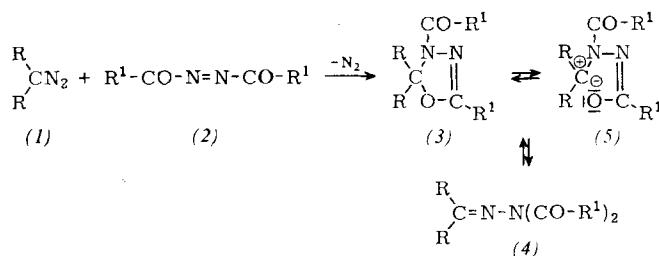
[VB 811]

Isomerie-Probleme bei der Cycloaddition von Azo-Verbindungen an Diazo-Verbindungen und Ketene

E. Fahr, Würzburg

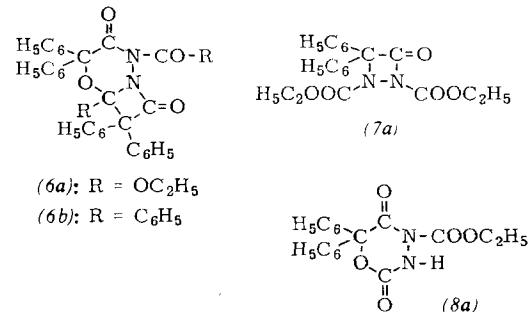
GDCh-Ortsverband Ruhr, am 15. April 1964
in Mülheim/Ruhr

Diazo-Verbindungen (1) bilden mit α,α' -Dicarbonyl-azo-Verbindungen (2) nicht Diaziridine, sondern in Abhängigkeit von der Natur der Reste R und R¹ und den Reaktionsbedingungen Oxdiazoline (3) oder Hydrazone (4).



So liefert die Umsetzung von Diazofluoren mit Azodicarbon-säureestern Substanzen, denen im festen Zustand die Oxdiazolin-Struktur (3) ($\text{R}^1 = \text{OR}^2$) zukommt; in Lösung dagegen bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Oxdiazolin-Form und der Azomethin-imin-Form (5) ($\text{R}^1 = \text{OR}^2$). Azo-

bibenzoyl bildet mit Diazofluoren das Hydrazon (4), das in der Schmelze mit der Azomethin-imin-Form (5) im Gleichgewicht steht. Aus Azodiacetyl und Diazofluoren entsteht das Oxdiazolin (3), das sich beim Erwärmen auf den Schmelzpunkt zum Hydrazon (4) isomerisiert.



Auch bei der Umsetzung von α,α' -Dicarbonyl-azo-Verbindungen mit Diphenylketen erfolgt in einigen Fällen analog zur Bildung des Oxdiazolin-Systems nicht 1.2(N,N)-, sondern 1.4(N,O)-Addition der α,α' -Dicarbonyl-azo-Verbindungen. So liefert die Umsetzung von Diphenylketen mit Azodicarbonsäure-diäthylester oder Azodibenzoyl das bicyclische Azetidinon-System (6a) bzw. (6b), dessen Struktur durch Abbau bewiesen wurde. Beim Erwärmen spaltet (6a) Diphenylketen ab und geht in das Diazetidinon-Derivat (7a) über, das beim Behandeln mit Säuren unter Ringerweiterung (8a) bildet.

[VB 817]

RUND SCHAU

Eine Mikro-Sauerstoffbestimmung in Wasser haben P. A. St. John, J. D. Wineford und W. S. Silver ausgearbeitet. Die Wasserprobe wird mit einer schwach alkalischen Lösung von reduziertem Indigokarmin umgesetzt (als Reduktionsmittel dient Glucose). Der gelöste Sauerstoff oxydiert die reduzierte Form zur oxydierten Form des Indigokarmins. Der Sauerstoff-Gehalt ergibt sich aus der Abnahme der Extinktion im Absorptionsmaximum der reduzierten Form des Indigokarmins bei 410 m μ . Um den Zutritt von Luftsauerstoff zu vermeiden, verwendet man zur Mischung der Lösungen und zur Messung eine Injektionsspritze, die sich nach geringfügigen Änderungen direkt in ein Spektralphotometer einsetzen lässt. / Analytica chim. Acta 30, 49 (1964) / -Ko.
[Rd 862]

Die Sauerstoff-Bindung in M-O-M-Komplexen untersuchten B. Jezowska-Trzebiatowska und W. Wojciechowski. Mit d- und f-Orbitalen geeigneter Metalle (M) geht Sauerstoff stabile π -Donatorbindungen ein, die zu Molekül-Orbitalen führen. Dabei eintretende Elektronen-Umgruppierungen äußern sich im Verschwinden des normalen Paramagnetis-

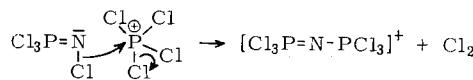
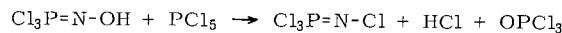
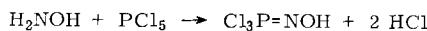
mus der Metall-Ionen (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{4+} , Tc^{4+} , Re^{4+}). An Re-Verbindungen, die den stärksten Effekt zeigen, wurden für ein ungepaartes d -Elektron pro Re-Atom und bei einer linearen Anordnung nach der „valence bond“-Methode für drei Strukturen Bindungslängen und -energien berechnet. Die beste Übereinstimmung mit einem röntgenographisch bestimmten Abstand (1,86 Å) gibt die Struktur $\text{Re}^0-\text{O}^{2+}-\text{Re}^0$. Für $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10}$ bedeutet dies Re=O-Doppelbindungen und zu 40 % kovalente Re-Cl-Bindungen. Aus der Symmetrie des Moleküls, der Re- und O-Orbitale, D_{4h} , C_{4v} und C_{2v} , erhält man die Molekül-Orbital-Folge E_g^b , E_u , A_{1g} , A_{2u} , E_g^a , d.h. 10 Elektronen des Re-O-Re-Kerns sind in den E_g^b , E_u , A_{1g} -Orbitalen (Diamagnetismus). Gleiches gilt für $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ und $(\text{Cr}_2\text{O})(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4$ (M hat 4-d- bzw. 3-d-Elektronen).

In Cr(III)-Komplexen liegen, im Gegensatz zu Re(IV)-Komplexen, die A_{1g} und A_{2u} -Niveaus dicht beieinander, so daß bei thermischer Anregung Elektronen übergehen, und schwacher Paramagnetismus resultiert. An $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10}$ und $(\text{Cr}_2\text{O})(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4$ beobachtet man zwei für den M-O-M-Kern charakteristische strukturierte Absorptionsbanden:

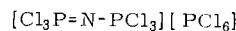
um $370 \text{ m}\mu$ ($\text{A}_{2u} \rightarrow \text{E}_g^a$ und $\text{A}_{1g} \rightarrow \text{E}_g^a$); $260 \text{ m}\mu$ (Ligand $\rightarrow \text{A}_{2u}$ und E_g^a). Wird gewissermaßen durch Protonenanlagerung die Oxo-Brücke zerstört, z. B. in $(\text{Cr}_2\text{OH})(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_5$, so verschwindet das Molekül-Orbital, und es tritt normaler Paramagnetismus des Cr(III) auf ($\mu_{\text{eff}} = 2 \text{ BM}$). / J. inorg. nuclear Chem. 25, 1477 (1963) / -Jg. [Rd 830]

55 % Ausbeute, $\text{Fp} = 156,5\text{--}157,5^\circ\text{C}$. $\text{N}^2,\text{N}^6\text{-Diisopropyl-lysine-methylester-hydrobromid}$ bildet sich analog aus L-Lysin-hydrochlorid in 4 % Ausbeute ($\text{Fp} = 186,5\text{--}188,5^\circ\text{C}$). Weitere Beispiele: N-Isopropylbutylamin, $\text{Fp} = 197\text{--}197,8^\circ\text{C}$, Ausbeute 63 %; N-Äthylpiperidin, $\text{Fp} = 225\text{--}227^\circ\text{C}$, Ausbeute 53 %. / J. org. Chemistry 28, 3259 (1963) / -Kr. [Rd 845]

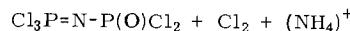
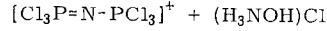
Die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Hydroxylammoniumchlorid in Tetrachloräthan untersuchten M. Becker-Goehring, W. Gehrmann und W. Goetze. Mischungen der drei Substanzen wurden innerhalb einer gewünschten „Reaktionszeit“ auf 100°C erhitzt, dann schnell auf 50°C abgekühlt und nach 2 Std. untersucht. PCl_5 und $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ (Molverhältnis 1:1 bis 2) ergaben nach 1 Std. Reaktionszeit P_2NOCl_5 (1) in guter Ausbeute. Wenn die „Reaktionszeit“ nur 15 Min. betrug (Molverhältnis PCl_5 : $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ wie 1:1 bis 1,5), bildeten sich neben (1) farblose Kristalle des Tetrachloräthanaddukts von (2). Bei einem Molverhältnis PCl_5 : $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ größer als 1,5:1 entstand neben wenig (1) und (2) auch (3). Bei 100-proz. PCl_5 -Überschuss wurden nur (1) und (3) gefunden. Offenbar sind (1) und (3) Folgeprodukte von (2).



(2)



(3)

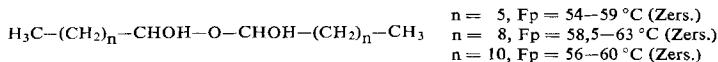


(4)

Bei der entsprechenden Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$, PCl_5 und $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ wurden $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{Cl}_2)=\text{N-P}(\text{Cl}_2)\text{C}_6\text{H}_5]\text{Cl}$ und $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{Cl}_2)=\text{N-P}(\text{Cl}_2)\text{C}_6\text{H}_5]\text{[PCl}_6]$ erhalten. / Z. anorg. allg. Chem. 326, 127 (1963) / -Kr. [Rd 843]

Aldehyd-Halhydrate entstehen bei der gemeinsamen trockenen Destillation von Barium-Salzen höherer Fettsäuren und Barium-Formiat, wie D. L. Klass, W. N. Jensen, J. S. Blair und T. W. Martinek fanden. Bei Verwendung des Barium-dodecanoats erhielten sie neben dem Aldehyd-Halhydrat n-Dodecanal, n-Dodecanal-n-Dodecanol-Halbetal und n-Dodecanol.

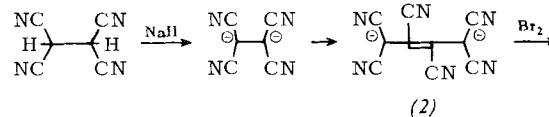
Aldehyd-Halhydrate bilden sich auch aus den Aldehyden und stöchiometrischen Wassermengen. Die Struktur (α,α' -



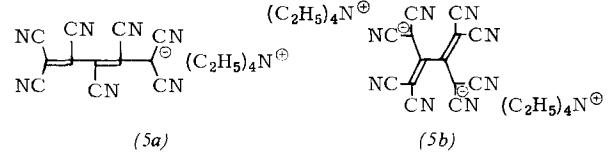
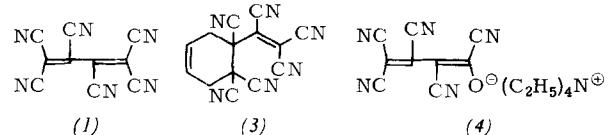
Dihydroxyäther) wurde IR-spektroskopisch bewiesen. / J. org. Chemistry 28, 3029 (1963) / -Kr. [Rd 844]

Eine neue Synthese für sekundäre und tertiäre Amine gelang K. A. Schellenberg. Primäre oder sekundäre Amine, Carbonyl-Verbindungen und NaBH_4 werden bei 0°C in neutraler wässriger Lösung miteinander umgesetzt. Vermutlich werden die Schiffsschen Basen oder die tertiären Iminium-Salze, die sich intermediär bilden, vom BH_4^- reduziert. In einem typischen Beispiel wurden $\text{N}^2\text{-Carbobenzoxy-L-lysine}$, Aceton und NaBH_4 umgesetzt. Methanolischer HBr diente anschließend zum Verestern und zum Abspalten der Schutzgruppe. $\text{N}^6\text{-Isopropyllysine-methylester-dihydrobromid}$ entsteht in

Die Synthese von Hexacyanbutadien (1) gelang O. W. Webster. Tetracyanäthan gibt mit NaH leicht ineinander überführbare cis- und trans-Isomere von Dinatriumhexacyanbutendiid (2), das mit Brom in (1) übergeht. (1) ist leicht zum Anionradikal reduzierbar und bildet mit π -Basen tiefgefärbte Chargetransfer-Komplexe. (1) gibt mit Butadien, wäßrigem

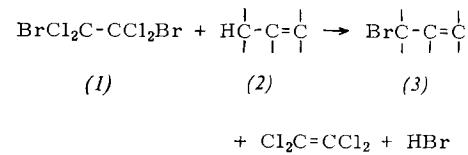


(2)



NaHCO_3 und Malodinitril-Anion die Verbindungen (3), (4) bzw. (5). / 146. Meeting Amer. chem. Soc. 1964, 43C / -Ma. [Rd 866]

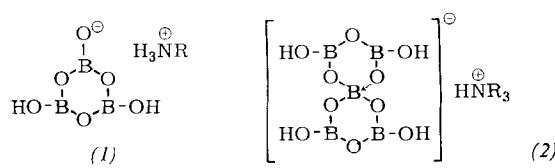
Allylbromierungen mit 1,2-Dibromtetrachloräthan (1) beschreiben Earl S. Huyser und D. N. DeMott. Beim Erhitzen einer Lösung von (1) im Olefin (2), wobei CCl_4 als Verdünnungsmittel dienen kann, entstehen das Allylbromid (3), Tetrachloräthylen und HBr. Belichtung beschleunigt die Reaktion erheblich. Beispiele: Cyclohexen \rightarrow 3-Bromcyclohexen, 89 % Ausbeute; α -Pinen \rightarrow Gemisch von fünf Allylbromiden, die auch bei Bromierung mit N-Bromsuccinimid entstehen; 2,4,4-Trimethyl-1-penten \rightarrow Gemisch von drei Allylbromiden, 89 %; Aus 1-Hexen, 1-Octen, 2-Methyl-2-butene



und β -Pinen wurden gleichfalls Gemische von Allylbromiden erhalten. (1) ist billiger als N-Bromsuccinimid und erlaubt das Arbeiten in homogenem System. / Chem. and Ind. 1963, 1954 / -Ma. [Rd 863]

$\text{B}_{20}\text{H}_{16}$, ein neues Borhydrid, $\text{Fp} = 196\text{--}199^\circ\text{C}$, erhielten N. E. Miller und E. L. Muetterties beim langsamen Durchleiten von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ und H_2 durch eine Wechselstromentladung von 1700 V zwischen Cu-Elektroden oder durch katalytische Pyrolyse von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ bei 350°C (Druck $< 1 \text{ Torr}$) mit Methylaminodimethylboran als Katalysator (Ausbeute 10%). $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ ist tetragonal (Raumgruppe I 4₁/acd), die Elementarzelle enthält 8 Moleküle; $a = 9,60 \text{ \AA}$, $c = 29,4 \text{ \AA}$. Die Verbindung löst sich in Wasser mit stark saurer Reaktion. / J. Amer. chem. Soc. 85, 3506 (1963) / -Ma. [Rd 864]

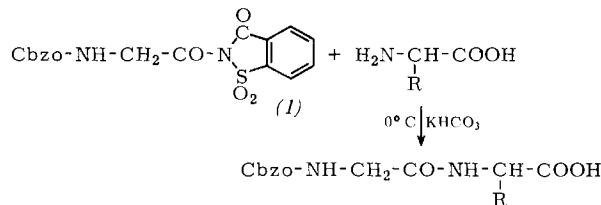
Die Reaktion von Borsäure mit Aminen untersuchten *B. D. Vineyard* und *H. C. Godt*. Borsäure bildet mit einem Ammin das Monoammonium-Salz von 1.3.5-Trihydroxyboroxin (Metaborsäure) (1) oder Spiro-[*(3.5-dihydroxyboroxin)-1.1'-(3'.5'-dihydroxyboroxin)*] (2), abhängig vom sterischen



Bau des Amins und vom Molverhältnis der Reaktionsteilnehmer. Primäre und wenig gehinderte andere Amine, z. B. Triäthyldiamin, geben (1), wenn Borsäure:Amin ≤ 3 . Weniger reaktionsfähige Amine, wie sek. und tert., bilden, unabhängig vom Molverhältnis, nur (2). (2) entsteht aus sterisch ungehindertem Amin nur, wenn Borsäure:Amin ≥ 5 . Die neuen Salze sind gegen Hitze und Wasser stabil, aber gegen Säure und Alkali unbeständig. / 146. Meeting Amer. chem. Soc. 1964, 44 C / -Ma. [Rd 867]

[Rd 867]

Eine neuartige Peptid-Synthese mit Verbindungen aus Aminosäuren und Saccharin (Benzoesäuresulfonylmid) beschreiben F. Micheel und M. Lorenz. N-Carbobenzyoxyamino-säuren, deren COOH-Gruppe durch Umsatz mit Saccharin aktiviert ist, werden in Tetrahydrofuran/Wasser mit Aminosäuren kondensiert. Die Saccharin-Derivate sind aus N-Cbz-O-Aminosäure und Pseudosaccharinchlorid in Methylenchlorid bei 0 °C erhältlich, wobei eine Umlagerung eintritt; z. B. N-Cbz-glycin-Derivat (1), $F_p = 156\text{--}158^\circ\text{C}$ korrig. (Zers.), Ausbeute 91 %. (1) bildet sich auch aus N-Cbz-Glycin und Saccharin mit Dicyclohexylcarbodiimid in Tetrahydrofuran (91 %). Beispiele für Dipeptide und Saccharin-



Derivate: N-Cbzo-glycyl-dL-phenylalanylsaccharin, Fp = 154–155 °C korr., 70 %; N-Cbzo-glycylglycin, Fp = 178 °C korr., 86 %; N-Cbzo-glycyl-L-phenylalanin, Fp = 125–126 °C korr., 93 %; N-Cbzo-glycyl-L-glutaminsäure, Fp = 161–162 °C korr., 77,2 %. Vorteile der Methode: Ein Schutz der zu kondensierenden Aminosäure am Carboxyl ist nicht erforderlich; hohe Ausbeuten; leichte Abtrennbarkeit des Saccharins; keine Racemisierung bei der Peptidbildung. / Tetrahedron Letters 1963, 2119 / –Ma. [Rd 853]

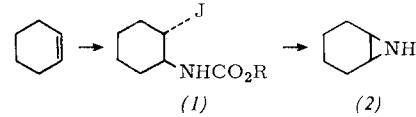
[Rd 853]

Ozonisierung von cyclischen Olefinen in Anwesenheit von Ammoniak oder Aminen (Amozonolyse) führt nach E. K. Fields und M. I. Fremery bei ca. -40°C in 30-proz. wäßrigem Ammoniak als Lösungsmittel zu Ringerweiterung unter Eintritt von Stickstoff. In Anwesenheit des überschüssigen Ammoniaks treten bevorzugt Amine in den Ring ein.

Offenkettige Olefine polymerisieren zu linearen α -Hydroxy-amino- und α -Hydroxy-imino-Verbindungen. Intermediär treten Hydroperoxyde auf, die langsam durch NH_3 , schneller durch SO_2 reduziert werden, oder bei $50-60^\circ\text{C}$ durch Kobalt katalytisch zersetzt werden. Im Labormaßstab soll die Amazonolyse ohne Explosion verlaufen. Aus Cyclopentadien unter Zusatz von SO_2 bilden sich 20 % Pyridin, aus Inden 62 % Isochinolin und aus Methylinden 52 % Methyliso-chinolin. / Chem. Engng. News 41, Nr. 51, S. 30 (1963) / -W. [Rd 8781]

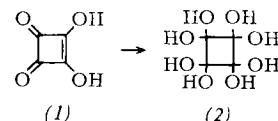
[Rd 878]

Die Synthese kondensierter Äthylenimine aus cyclischen Olefinen beschreibt *A. Hassner*. Die stereospezifische Addition von Jodisocyanat an cyclische Olefine gibt trans-Jodisocyanate, die sich in guter Ausbeute mit Alkoholen in trans-Jodurethane (1) umwandeln lassen. Alkalische Hydrolyse von (1) gibt Äthylenimine (2), die als Phenylharnstoff-Derivate isolierbar sind. Beispiele: Cyclohexen → Cyclohexenimin; 2-Cholesten → Cholesten-(2β,3β)-imin; Dihydronaphthalin → 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-(1,2)-imin; Inden → Inden-(1,2)-imin; Styrol → α -Phenyläthylenimin; Gesamtaus-



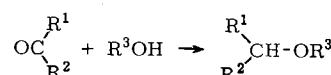
beuten 25–75%. Bei der Bildung von Inden-(1,2)-imin wurden 16% Indanon als Nebenprodukt isoliert. / 146. Meeting Amer. chem. Soc. 1964, 28C / –Ma. [Rd 868]

Über die Synthese von Octahydroxycyclobutan berichten R. West, Hsien-Ying Niu und M. Ito. Reaktion von 1,2-Dichlor-3,3,4,4-tetrafluorocyclobuten mit methanolischem KOH gibt 1-Chlor-3,3-difluor-2,4,4-trimethoxycyclobuten, das mit siegender 12 N HCl Diketocyclobutendiol (1), Ausbeute 85 %, liefert. Milde Oxidation von (1) bei 0 °C mit verdünnter HNO_3 führt zu Octahydroxycyclobutan (2), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8$.



Zers. ca. 140 °C, Ausbeute 84 %. IR- und Raman-Spektrum von (2) und C₄D₈O₈ zeigten, daß der Cyclobutanring planar oder fast planar ist. / J. Amer. chem. Soc. 85, 2584 (1963) / -Ma. [Rd 865]

Eine allgemeine Äthersynthese fanden *M. Verzele*, *M. Acke* und *M. Anteunis*. Die Hydrierung von Ketonen in Gegenwart von Platinoxyd in alkoholischer Säure ergibt Äther; in einer Nebenreaktion wird das Keton zum Kohlenwasserstoff



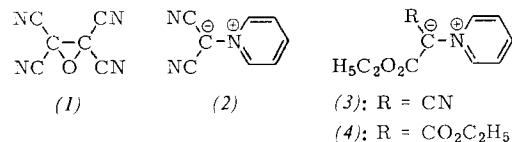
(und zum Alkohol) reduziert. Mögliche Zwischenprodukte sind das Hemiketal $R^1R^2C(OH)OR^3$, das Ketal $R^1R^2C(OR^3)_2$ und der Enoläther $R^2CH=CR^1OR^3$; die meisten Befunde sprechen für das Hemiketal. Beispiele: 1-Methylpropyl-methyläther aus 2-Butanon und Methanol, Ausbeute 95,5 %; Dicyclohexyl-äther aus Cyclohexanon und Cyclohexanol, 39 % Ausbeute. / J. chem. Soc. (London) 1963, 5598 / -Re. [Rd 913]

Die Jodierung von wasserunlöslichen Aromaten mit Jod/Peroxysäure in Eisessig bei 50 bis 90°C untersuchten Y. Ogata und K. Nakajima. Die Reaktion ist nahezu unabhängig vom pH-Wert. Toluol wird leichter als Benzol jodiert, Nitrobenzol und Benzoësäure sind schwierig umzusetzen. Diese Tatsachen deuten auf eine elektrophile Natur des Jodierungsmittels. Die Reaktion zwischen Jod, Peroxysäure und Aromaten verläuft nach der 2. Ordnung; die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Konzentration der aromatischen Komponente. Als wirksames Agens wird HOJ oder $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{J}$ angenommen. Da die Ausbeuten bis zu 60,5% beim Benzol und 84,6% beim Toluol betragen, muß die Jodierung schneller ablaufen als die Reaktion von Jod mit Peroxysäure zu Jodsäure in Abwesenheit von Aromaten. [Tetrahedron 20, 43 (1964)] - W. [Rd 912]

Eine neue Aufschlußmethode zur Phosphor-Bestimmung in organischen Verbindungen teilt P. M. Saliman mit. Danach können noch 0,2 µg Phosphor, oder Phosphor in einer Verdünnung von 10⁻⁶% ermittelt werden. Mit HJ/CaJ₂/H₂O/Phenol/CH₃COOH wird die Probe im Dampfbad in 10 bis 30 min erhitzt. Der Vorteil gegenüber den starken Oxydationsmitteln Persulfat oder Perchlorat liegt darin, daß man ohne weiteres in organischen Lösungsmitteln (z. B. CH₃OH, i-Propanol) arbeiten kann. Die aufgeschlossene Probe wird eingedunstet und zur Entfernung von Kohlenstoff-Verbindungen im Tiegel verbrannt, wobei zu nichtflüchtigen Ca-Orthophosphaten sicher oxydiert wird. Durch Aufnehmen in einer H₂SO₄/(NH₄)₆Mo₇O₂₄-Lösung und Hydrazin-Zusatz wird das spektroskopisch zu bestimmende Molybdänblau gebildet. Es konnten so verschiedenartige Verbindungen wie Methylparathion, Phosphorigsäureester, Thiophosphorsäureester, Tri-p-tolyolphosphate, leichtflüchtige Phosphorsäureester (unter Brom-Zusatz) und Triphenylphosphin genau und reproduzierbar analysiert werden. Am langwierigsten (>30 min) ist der Aufschluß von Arylphosphinen; bei Halbmikroanalysen (5 mg bis 40 µg) müssen beim Aufschluß H₂SO₄ und HClO₄ zugesetzt werden. / Analytic. Chem. 36, 112 (1964) / -Jg.

[Rd 884]

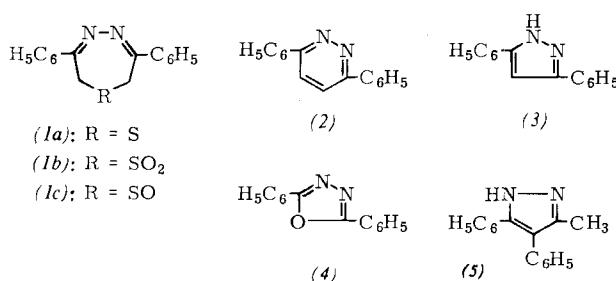
Tetracyanäthylenoxyd synthetisierten A. Rieche und P. Dietrich. Tetracyanäthylen reagiert mit H₂O₂ in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur quantitativ zu Tetracyanäthylenoxyd (1), Fp = 174 °C (Einschlußröhren). (1) entsteht auch aus Tetracyanäthylen und Alkylhydroperoxyden in warmem



Benzol. Durch Hydrolyse von (1) entsteht leicht ein schwarzes Produkt (polymere Blausäure). Mit Pyridinbasen bildet (1) kristalline Pyridiniumbetaine, z.B. (2). (2) konnte mit Chlorwasserstoff/Äthanol in (3) übergeführt werden. (3) lieferte beim Erhitzen in äthanolischer H₂SO₄ (4). / Chem. Ber. 96, 3044 (1963) / -Ma.

[Rd 857]

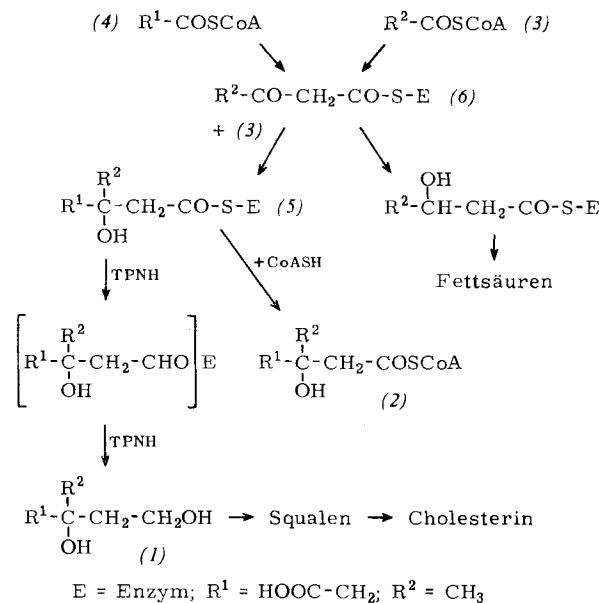
Ringverengungen durch Eliminierung von Schwefel unter Bildung von Pyridazinen und Pyrazolen beschreiben J. D. Loudon und L. B. Young. 2,7-Dihydro-3,6-diphenyl-1,4,5-thiadiazepin (1a) gibt bei Halogenierung-Enthalogenierung mit N-Bromsuccinimid in CCl₄ oder mit SO₂Cl₂ in CH₂Cl₂ und anschließend NaJ in Aceton oder mit Br₂ in Essigsäure, jeweils unter Rückfluß, 3,6-Diphenylpyridazin (2), Fp = 222 °C, Ausbeuten 83 bzw. 65 bzw. 40 %. (2) wird ferner durch thermische Spaltung in siedendem Äthylenglykol gebildet (80 %).



Das Dioxyd (1b) gibt bei thermischer Zersetzung in siedendem Alkohol oder Essigsäure gleichfalls (2) (80 bzw. 90 %). Das Monoxyd (1c) geht dagegen beim Erhitzen in Essigsäure in 3,5-Diphenylpyrazol (3), Fp = 199 °C, über. Erhitzen von (1a) oder (3) mit H₂O₂ in Essigsäure führt zu 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol (4), Fp = 138 °C, und 1,2-Dibenzoylhydrazin. (1b) wird von äthanolischem NaOC₂H₅ zu einer Sulfinsäure isomerisiert, die beim Schmelzen unter SO₂-Verlust 3-Methyl-4,5-diphenylpyrazol (5) liefert. / J. chem. Soc. (London) 1963, 5496 / -Ma.

[Rd 858]

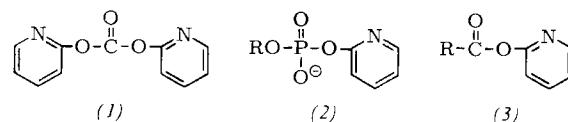
Einen neuen Weg zur Biosynthese von Mevalonsäure beschrieben J. D. Brodie, G. Wasson und J. W. Porter. Die bisher angenommene Biosynthese der Mevalonsäure (1) über Acetoacetyl-CoA und β-Hydroxy-β-methylglutaryl-CoA (2) als Intermediärprodukte konnte die Bildung von Cholesterin in vivo nicht quantitativ erklären. Die Autoren reicherteten ein Enzymsystem aus Taubenleber an, das in Gegenwart von TPNH und einer Thiolverbindung aus Acetyl-CoA (3) und Malonyl-CoA (4) Mevalonsäure (1) synthetisiert. Die freien Coenzym-A-Ester von Acetessigsäure und (2) fungieren dabei nicht als Zwischenprodukte. (2) tritt nur dann auf, wenn kein



TPNH für die Reduktion des enzym-gebundenen β-Hydroxy-β-methylglutarates (5) zugegen ist. — Das gleiche Enzymsystem synthetisiert auch Fettsäuren aus (3) und (4). Am Verzweigungspunkt der Synthesewege für Fettsäuren und Cholesterin, beim enzym-gebundenen Acetoacetat (6), wird auf bisher unbekannte Weise entschieden, welcher Weg eingeschlagen wird. / J. biol. Chemistry 238, 1294 (1963) / -Sch.

[Rd 930]

Acylübertragungen mit α-Hydroxypyridylestern von Phosphor- und Carbonsäuren beschreibt W. Kampe. O,O'-Carbonyldi-α-hydroxypyridin (1) liefert mit Monoesterphosphorsäuren und Carbonsäuren oder deren Aminsalzen die α-Hydroxypyridylester (2) bzw. (3) in sehr guter Ausbeute. Die Ester (2) bilden mit Phosphorsäuren Pyrophosphate, mit Alkoholen Diester und mit Aminen Phosphorsäureamide (Ausbeuten 70–90 %). In Gegenwart katalytischer Mengen Alkoholat oder α-Hydroxypyridin-Na reagieren die Ester (3) z.T.



sehr rasch unter Umesterung (Ausbeute 75–90 %). Diese Basenkatalyse beruht wahrscheinlich auf einem Gleichgewicht zwischen α-Hydroxypyridin-Anionen und Alkoholmolekülen. (3) setzen sich ferner sehr leicht mit Aminen um, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur stark konstitutionsabhängig ist. / Tetrahedron Letters 1963, 2133 / -Ma.

[Rd 856]

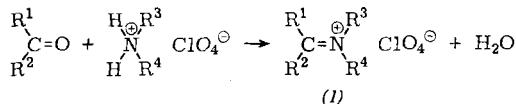
Bis-[(4-hydroximinomethyl-pyridinium)-1-methyl]-ätherchlorid, (1), ein Reaktivator der durch Phosphorsäureester inhibierten Acetylcholin-Esterase, wurde von A. Lüttringhaus und I. Hagedorn entwickelt. (1) wirkt nach Untersuchungen von W. D. Erdmann und H. Engelhard als Antidot bei Vergiftungen mit esteraseblockierenden Alkylphosphaten; es hat



einen hohen therapeutischen Index. (1) ist Vergleichsstoffe weit überlegen und vermag in höheren Dosen auch die Blut-Hirn-Schranke zu überwinden. Es wird durch Umsetzung von Pyridin-4-aldoxim mit α,α' -Dichlordimethyläther in 95 % Ausbeute gewonnen und kann als syn- und anti-Oxim erhalten werden; ($F_p = 235^\circ\text{C}$ bzw. $F_p = 220^\circ\text{C}$). Die beständige, wässrige Lösung von (1) kann intramuskulär injiziert werden. / Arzneimittelforsch. 14, 1, 5 (1964) / -De. [P 1.007]

[Rd 907]

Eine neue Synthese für ternäre Iminiumsalze (I) gelang N. J. Leonhard und J. V. Paukstelis durch Kondensation von Salzen sekundärer Amine mit Aldehyden und Ketonen (70 bis 96 % Ausbeute). Am besten geeignet sind Perchloratione und

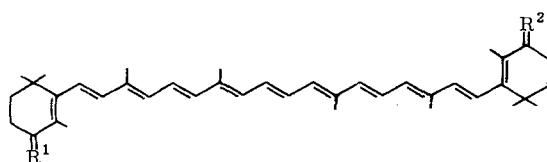


Fluoroborate der Amine. Das einfachste symmetrisch substituierte Iminiumsalz [(I) mit $R_1=R_2=R^3=R^4=CH_3$] entsteht aus Aceton und Dimethylamin-perchlorat. Mesityloxyd wird durch Pyrrolidinperchlorat in 93-proz. Ausbeute zum N-Isopropylidenpyrrolidinium-perchlorat umgesetzt, d. h. de-aladolisiert. / J. org. Chemistry 28, 3021 (1963) / -W. [Rd 876]

Cyanid spaltet spezifisch die Peptidbindung der Cystin-Aminogruppe in Polypeptiden und Proteinen, wie J. L. Wood und N. Catsimpoclas mitteilten. Diese Reaktion, deren Mechanismus noch unbekannt ist, verwandelt bei pH=7 Cystin in Cystein und dann unter Aufspaltung der Peptidbindung in 2-Iminothiazolidin-4-carbonsäure. So wurden z. B. 4 µMol Ribonuclease mit 515 µMol Cyanid in 0,2 M Phosphatpuffer, pH=7, unter N₂ 21 Std. bei 37°C inkubiert. Papierelektrophorese und Papierchromatographie lieferten neun Peptide, von denen acht 2-Iminothiazolidin-4-carbonsäure enthielten. Dies ist ein Hinweis, daß die Peptidbindungen neben den vier Disulfidbrücken des Enzyms spezifisch gespalten wurden. Ähnlich spezifisch wurden Oxytocin und Glutathion abgebaut. Sollte sie die Erwartungen erfüllen, dann könnte diese nicht-enzymatische spezifische Abbaumethode eine wichtige Rolle bei der Strukturaufklärung von Proteinen spielen. / J. biol. Chemistry 238, PC 2887 (1963) / -Sch. [Rd 872]

[Rd 872]

Keto-Carotinoide in Crustaceen wurden von H. Thommen und H. Wackernagel festgestellt. Flamingos enthalten Canthaxanthin als Farbstoffkomponente in ihrem Gefieder; als Quelle der Carotinoide wurde die Nahrung, vor allem kleine Crustaceen wie Wasserflöhe (Daphnien), angesesehen. Aus verschiedenen Daphnia-Species konnte neben β -Carotin (1) auch Echinenon (2) und Canthaxanthin (3) isoliert werden, (2) und (3) in größeren Mengen. Es wird angenommen, daß Wasserflöhe β -Carotin oxydieren und (2) und (3) speichern.

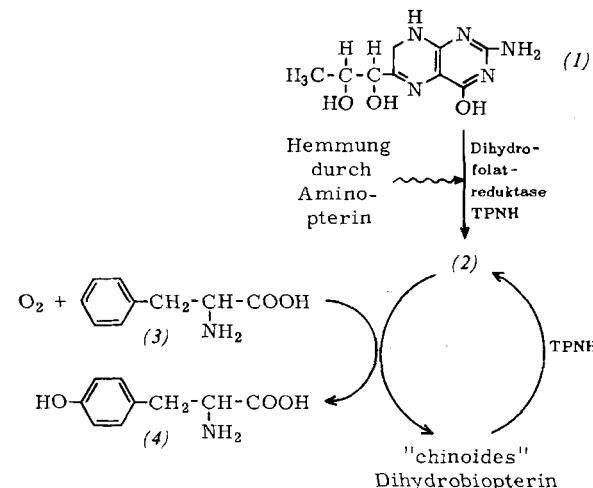


(1): $R^1 = H_2$, $R^2 = H_2$; (2): $R^1 = O$, $R^2 = H_2$; (3): $R^1 = O$, $R^2 = O$

Das im Flamingogefieder enthaltene Astaxanthin kann aus (3) gebildet werden. / Naturwissenschaften 51, 87 (1964) / --De. [Rd 906]

DPN-Reduktion bei der Kohlensäureassimilation stellte L. Kiesow in Homogenisaten von *Nitrobacter winogradskyi* fest. Die Kohlensäureassimilation des chemoautotrophen *Nitrobacter* kann nur in Gegenwart von Nitrit ablaufen; die für die Assimilation benötigte Energie wird durch Oxydation von NO_2^- zu NO_3^- geliefert. CO_2 -Fixierung und NO_2^- -Oxydation finden im äquivalenten Maße statt, wie Ionopherogramme unter Verwendung von $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ zeigen. Die NO_2^- -Oxydation ist mit einer DPN-Reduktion gekoppelt. Mit Hilfe dieser Reaktion wird die bei der Nitritoxydation gewonnene Energie chemisch eingefangen und umgewandelt, womit sie für die CO_2 -Assimilation zur Verfügung steht. DPN-Reduktion/ NO_2^- -Oxydation zeigt ein Optimum bei $\text{pH} = 8,2-8,3$. / Biochem. Z. 338, 400 (1963) / -De. [Rd 905]

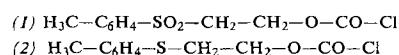
Der Cofaktor des phenylalanin-hydroxylierenden Enzymsystems ist Dihydrobiopterin, wie S. Kaufman beim Vergleich der Wirkungen von chemisch reduziertem Biopterin und einem aus Rattenleber isolierten Cofaktor fand. — 5.8- oder 7.8-Dihydrobiopterin (1) wird mit TPNH und Dihydrofolatreduktase in Tetrahydrobiopterin (2) umgewandelt, das dann in Gegenwart von Sauerstoff und dem hydroxylierenden Enzym aus Phenylalanin (3) Tyrosin (4) synthetisiert. Der Cofaktor Tetrahydrobiopterin wird dabei in ein chinoides Dihydrobiopterin umgewandelt, das dann durch ein anderes Enzym mit TPNH zu Tetrahydrobiopterin reduziert wird. Die Beteiligung der Dihydrofolatreduktase konnte durch Hemmversuche mit dem spezifischen Hemmer Aminopterin bewiesen werden. Aminopterin hemmt nur im Augenblick nach der Zugabe von Dihydrobiopterin zum System. Nach einigen Minuten ist aber das System von der Dihydrofolatreduktase unabhängig und Aminopterin hemmt nicht mehr.



Dihydrobiopterin ist das erste unkonjugierte Pteridin (d. h. ein Pteridin ohne die p-Aminobenzoylglutaminsäure-Seitenkette der Folsäure-Derivate), das als Cofaktor auftritt. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 50, 1085 (1963) / -Sch. [Rd 932]

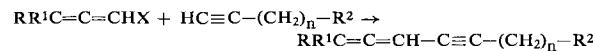
Apamin, ein zentral erregendes Polypeptid aus Bienengift, isolierten E. Habermann und K.-G. Reiz durch Chromatographie von lyophilisiertem Bienengift an Sephadex und Carboxymethylcellulose. Apamin, das 2–3 % der Gifftrockensubstanz ausmacht, ist ein stark basisches, aus 16 Aminosäureresten bestehendes Polypeptid, das neben einer kräftigen Erhöhung der Kapillarpermeabilität bei der Ratte nur zentralnervöse Effekte, wie Erhöhung der Spontanmotorik, auslöst. Dieses Polypeptid scheint das erste natürlich vorkommende Peptid mit derartigen Effekten zu sein. Die Apaminvergiftung dürfte als Modell zum Studium pathologischer Erregungszustände des Zentralnervensystems zu verwenden sein. / Naturwissenschaften 54, 61 (1964) / –Sch. [Rd 904]

Als neue Schutzgruppen für die Aminogruppe wurden der 2-p-Tolylsulfonyl-äthoxycarbonylrest und der 2-p-Tolyl-thio-äthoxycarbonylrest von *A. T. Kader* und *C. J. M. Stirling* in die Peptidchemie eingeführt. Umsetzung der Aminosäuren



und Peptide mit den stabilen, kristallinen Chlorameisensäure-estern (1) und (2) in wäßrigem Dioxan liefert die N-geschützten Derivate in guten Ausbeuten ($\geq 87\%$). Im Gegensatz zu den üblichen Schutzgruppen wird der Toluolsulfonyl-äthoxycarbonylrest weder durch katalytisch erregten Wasserstoff noch durch Säure abgespalten, kann aber von Laugen selektiv entfernt werden. Der Toly-thio-äthoxycarbonylrest ist gegen diese Agentien stabil und muß vor der Abspaltung mit Peressigsäure zu (1) oxydiert werden. / *J. chem. Soc. (London)* 1964, 258 / -Re. [Rd 925]

Eine allgemeine Methode zur Synthese des Allenin-Systems, $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$, das in Stoffwechselprodukten von Schimpelpilzen gefunden worden ist, geben *C. S. L. Baker*, *P. D. Landor* und *S. R. Landor* an. Allenbromid oder -jodid wird in Gegenwart von Cu(I)-Salzen und einer Base (Tributylamin für tert. Allenhalogenide, Äthylamin oder tert. Butylamin für sek.) in Dimethylformamid mit einer terminalen Acetylen-Verbindung kondensiert. Die Reaktion entspricht der Kupplung eines Bromacetylen und einer terminalen Acetylen-Verbindung zu unsymmetrisch substituierten Diacetylenen.



Die meisten synthetischen Verbindungen zeigen wie die natürlichen (Marasin, Mycomycin) in vitro starke antibiotische Aktivität gegenüber *M. tuberculosis*. Beispiele:

R	R ¹	R ²	n	X	Ausbeute [%]
CH ₃	H	OH	1	J	40
i-C ₃ H ₇	H	OH	2	J	36
CH ₃	H	HC≡C	0	J	15
t-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	3	Br	82

Proc. chem. Soc. (London) 1963, 340 / -Ma. [Rd 871]

Die Untersuchung von Transferrinen beweist die Rassenverwandtschaft venezolanischer Indianer mit Chinesen, da keine andere menschliche Rasse das Transferrin Tf D_{Chi} besitzt. Nach *T. Arends* und *M. L. Gallango* haben 58 % der Yupa-Indianer Venezuelas im Serum das Metallprotein Transferrin vom Phänotyp D_{Chi}, das bei der horizontalen Stärkegel-Elektrophorese besonders langsam wandert. Das Serum wurde mit ⁵⁹FeSO₄ (5 µg/ml) versetzt und autoradiographisch untersucht; Proteinfractionen wurden mit Amidoschwarz 10 B angefärbt. Bei Yupa-Indianern der Sierra de Perija und Einwohnern der Provinz Kwantung (südliches China) fand man den gleichen Transferrintyp. An gemeinsamen Rassemerkmalen waren bisher nur Blutgruppenmerkmale (Rh-Faktoren und Diego-Blutgruppensystem) bekannt, denen nun ein weiterer „biochemischer Beweis“ zugefügt werden konnte. / *Science (Washington)* 143, 367 (1964) / -De. [Rd 928]

Der Repressor, der die Synthese induzierbarer Enzyme unterdrückt, scheint Ribonucleinsäure zu enthalten, wie *P. S. Sypherd* und *N. Strauss* durch Hemmversuche mit Chloramphenicol feststellten. Chloramphenicol hemmt die Synthese vieler Enzyme, besonders induzierbarer Enzyme. Zum Beispiel wird die Synthese der induzierbaren Enzyme β-Galaktosidase und Tryptophan-Synthetase in *Escherichia coli* von Chloramphenicol stärker gehemmt als die DNS- und Proteinsynthese. Mit der Hemmung der β-Galaktosidase-Synthese geht eine Stimulierung der Ribonucleinsäure-Synthese einher. Verwendet man Mutanten, die den RNS-Baustein Uracil nicht herstellen können, tritt keine Repression der β-Galakto-

sidase-Synthese ein. Fehlt der DNS-Baustein Thymin, kann also keine DNS synthetisiert werden, tritt die Repression durch Chloramphenicol verstärkt ein. Konstitutive Mutanten, also solche Bakterien, die keinen Repressor synthetisieren können, sind gegen die Chloramphenicol-Wirkung auf die Synthesegeschwindigkeit von β-Galaktosidase immun. Diese Tatsachen lassen sich am besten durch die Annahme erklären, daß die Zugabe von Chloramphenicol die Synthese des Repressors, der RNS sein oder enthalten muß, stimuliert. / *Proc. nat. Acad. Sci. USA* 50, 1059 (1963) / -Sch. [Rd 933]

Vitamin A und seine Derivate können mit Trifluoressigsäure colorimetrisch bestimmt werden, wie *R. E. Dugan*, *N. A. Frierio* und *J. M. Siebert* fanden. Trifluoressigsäure ist dem bisher benutzten Carr-Price-Reagens (SbCl₃ in CHCl₃) durch H₂O-Unempfindlichkeit, bessere Stabilität, etwas stärkere Komplexbildung (quantitativ schon beim Verhältnis Vitamin:Reagens = 1:1) und etwas höheren Extinktionskoeffizienten überlegen. Wie mit zwölf weiteren Lewis-Säuren (z. B. Trifluoressigsäureanhydrid, SnCl₄, HClO₄, BF₃, Chlorsulfonsäure) gezeigt wird, sind die Komplex-Spektren von der Lewis-Säure ziemlich unabhängig; sie gehorchen im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ M dem Beerschen Gesetz. Trifluoressigsäure-Komplexe mit Vitamin A, seinem Acetat und Palmitat absorbieren bei $\lambda_{\max} = 616 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1,45 \cdot 10^5$); mit Vitamin-A-aldehyd und -säure bei $\lambda_{\max} = 664$ ($\epsilon = 9,5 \cdot 10^4$) bzw. $574 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 5,3 \cdot 10^4$). Auch mit β-Carotinoiden reagiert Trifluoressigsäure; allerdings entwickelt sich die Farbe erst nach ca. 30 min und mit überschüssiger Trifluoressigsäure vollständig; die Bandenlage, $\lambda_{\max} = 780$ bis $710 \text{ m}\mu$, hängt vom Verhältnis Carotinoid:Reagens (1:1 bis 1:10) ab. Leider sind wie alle anderen auch die Komplexe mit Trifluoressigsäure zeitlich veränderlich; sie gehen in eine rosa Verbindung ($\lambda_{\max} = 535 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 4 \cdot 10^4$) über. Luftsauerstoff und Lewis-Basen spielen dabei eine noch nicht geklärte Rolle. Lediglich die schwächere Lewis-Säure Trifluoressigsäureanhydrid scheint ausschließlich mit Vitamin-A-Derivaten zu reagieren, also eine sichere Unterscheidung von den Carotinoiden zu ermöglichen. / *Analytic. Chem.* 36, 114 (1964) / -Jg. [Rd 883]

Polonium-210 im Zigarettenrauch haben *E. P. Radford jr.* und *V. M. Hunt* gefunden. Der α-Strahler Polonium-210 kommt im Tabak vor und ist bei der Temperatur der brennenden Zigarette (600–800 °C) flüchtig, d. h. im Zigarettenrauch enthalten. Versuche mit amerikanischen Zigaretten (0,39–0,48 pc ²¹⁰Po/Zigarette) ergaben 0,10–0,12 pc im Rauch normaler Zigaretten und 0,07–0,088 pc im Rauch von Filterzigaretten. Bei jahrzehntelangem Rauchen ist die Bestrahlung so stark, daß sie für die Entstehung von Bronchialkrebs in Betracht gezogen werden muß. / *Science (Washington)* 143, 247 (1964) / -De. [Rd 929]

Die Biosynthese von Cellulose in vitro gelang *A. D. Elbein*, *G. A. Barber* und *W. Z. Hassid* mit Hilfe eines Enzymsystems aus Bohnen. Als Glucosid-Donator diente nur Guanosindiphosphat-d-glucose; die anderen Nucleosiddiphosphat-d-glucose-Verbindungen waren inaktiv, ebenso d-Glucose selbst und d-Glucose-1-phosphat. Bei Verwendung von radioaktivem Glucosid-Donator wurde die Radioaktivität in ein Material eingebaut, das in heißem Wasser und Alkali unlöslich war. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Produkt zusammen mit inaktiver Cellulose aufgearbeitet und zu radioaktiver Cellobiose abgebaut. Die spezifische Aktivität blieb bei den Aufarbeitungsoperationen konstant. Weitere Beweise für den Cellulosecharakter des Produktes konnten durch Überführung in Cellobiose und außerdem durch Acetylase zu Cellobiose-octaacetat erhalten werden. Dies ist das erste Beispiel einer Synthese von Cellulose in vitro mit pflanzlichen Enzymen. Bei der zellfreien Synthese von Cellulose mit einem Extrakt aus *Acetobacter xylinum* fungiert Uridindiphosphat-d-glucose als Glucosid-Donator [1]. / *J. Amer. chem. Soc.* 86, 309 (1964) / -Sch. [Rd 934]

[1] *L. Glaser*, *J. biol. Chemistry* 232, 627 (1957).