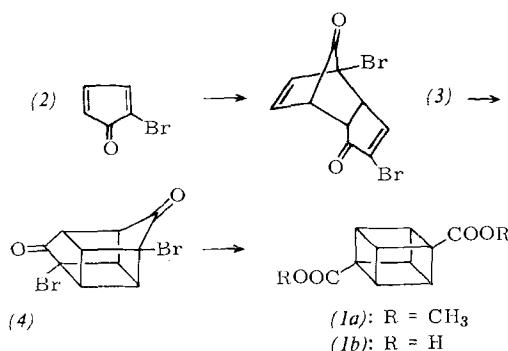
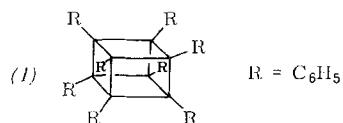


Cubanidicarbonsäure-dimethylester (1a) erhielten P. E. Eaton und T. W. Cole, jr. aus 2-Cyclopentenon, das mit N-Bromsuccinimid in 4-Bromcyclopentenon übergeführt wurde. Dieses reagiert mit Brom zu 2,3,4-Tribromcyclopentanon, das mit Diethylamin in 2-Bromcyclopentadienon (2) übergeht. Durch spontane Diels-Alder-Dimerisation bildet sich (3). Da (3) bei UV-Bestrahlung polymerisiert, statt in die Schachtelestruktur überzugehen, wurde das Halbketal von (3) benutzt, das (4) liefert. (4) ging beim mehrstündigen Erhitzen



mit 50-proz. KOH in einer Art Favorskii-Reaktion in (1b) über. Nach Verestern mit Diazomethan entstand (1a), eine stabile, farblose Substanz vom Fp = 161–162 °C, Gesamtausbeute etwa 10 %. Es soll versucht werden, Cuban selbst darzustellen und in seinen Hohlraum ein Elektron einzuführen. / Chem. Engng. News 42, Nr. 11, S. 38 (1964) / –Kr. [Rd 952]

Octaphenylcuban (1) stellten H.-P. Thronsdorff und H. Zeiss aus Diphenylacetylen und ätherfreiem H₅C₆MgBr, (C₆H₅)₂Mg oder H₅C₆CH₂-MgCl in Xylol dar. Als Nebenprodukt entsteht Hexaphenylbenzol. Zehn andere metallorganische Reagenzien ergaben kein (1); Dimethyl- oder Methyl-phenyl-acetylen konnten von den drei erfolgreichen Reagenzien nicht

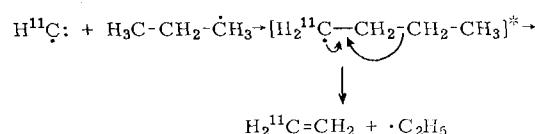


zum Cubansystem umgesetzt werden. Diese Ergebnisse werden auf die Struktur der Umgebung des Metallzentrums zurückgeführt, an welchem die Synthese abläuft, und auf die Art der Liganden. / J. organometallic Chem. 1, 301 (1964) / –Kr. [Rd 954]

Das Dipolmoment des Heterocyclus B-O-N-B-O-N maßen H. B. Thompson, L. P. Kuhn und M. Inatome. Der Heterocyclus ist in Form der Dimeren von (Aminooxy)-di-n-butylboran und von (n-Butylaminoxy)-di-n-butylboran bekannt. Die Dipolmomente der beiden Verbindungen, gemessen nach der Methode von Guggenheim über Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante in CCl₄-Lösung, ist innerhalb der Fehlergrenzen Null. Dies spricht dafür, daß das Ringsystem Sessel-form besitzt. / J. physic. Chem. 68, 421 (1964) / –Hz. [Rd 962]

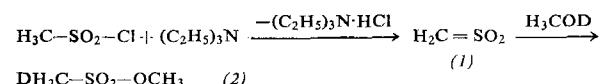
Platinmetalle lösen sich in einer Kaliumhydrogensulfat/Kaliumchlorid-Schmelze. D. R. Gabbe und D. N. Hume ließen die Schmelze mit den Platinmetallen bei 600 °C in zugeschmolzenen Vycorglasröhren reagieren. Dabei wird Chlor frei, das die Metalle angreift, während die Chlorid-Ionen vermutlich die entstehenden Platinmetall-Ionen als Komplexe stabilisieren. / Analytica chim. Acta 30, 308 (1964) / –Kr. [Rd 953]

Protonen- oder Neutronenbestrahlung gasförmiger Kohlenwasserstoffe setzt vermutlich Methin frei, wie A. P. Wolf und G. Stöcklin fanden. Zunächst bilden sich ¹¹C-Atome, die beim Zusammenstoß mit den Alkanen Methin ergeben. Es reagiert unter Einschiebung in Alkane und Abspaltung von Äthylen oder kurzkettigen Olefinen. Aus dem Fehlen eines Deuterium-Isotopeneffekts und der Anhäufung von ¹¹C-Aktivität im Äthylen und den anderen kurzkettigen ungesättigten Substanzen schließen die Autoren auf das Auftreten von Methin (·CH; Spin unbekannt) anstatt wie früher vorgeschlagen Methylen (:CH₂). Das Äthylen enthält 17 % der ¹¹C-Aktivität, wenn Äthan oder Neopentan, 10 % der Aktivität, wenn n-Pentan und weniger als 1 %, wenn alicyclische Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Als Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen:



/ Chem. Engng. News 42, Nr. 4, S. 46 (1964) / –W. [Rd 959]

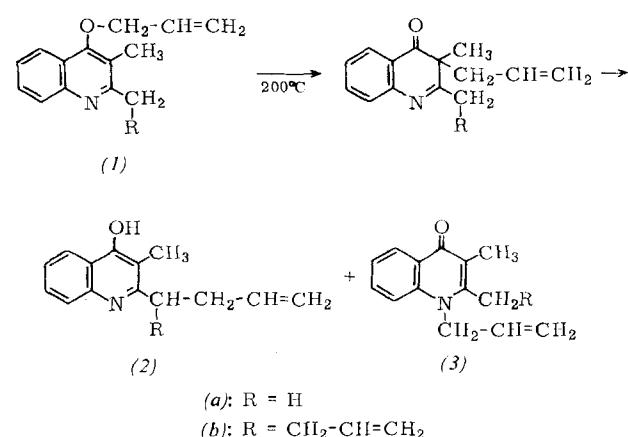
Die Existenz von Sulfenen (1) als Zwischenstufen bei der Alkoholyse von Alkylsulfonylchloriden in Gegenwart tert. Amine stellten gleichzeitig J. F. King und T. Durst am Benzylsulfonylchlorid und W. E. Truce, R. W. Campbell und J. R. Norell am Methylsulfonylchlorid fest.



Der Ester (2) enthält nur ein D-Atom. King und Durst fanden entsprechend einen Ester H₅C₆CHD—SO₂—OCH(CH₃)₃. Bei einem Reaktionsablauf über ein Carbanion nach

H₃C—SO₂—Cl + B: \rightleftharpoons H₂C[⊖]—SO₂—Cl + BH[⊕] \rightleftharpoons ... müssten auch di- und trideuterierte Ester entstehen. / J. Amer. chem. Soc. 86, 287, 288 (1964) / –W. [Rd 961]

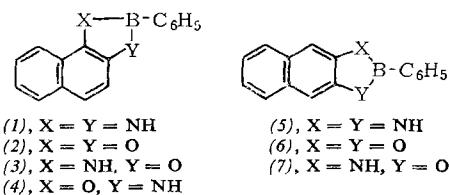
Eine neue Variante der Claisen-Umlagerung, bei der die Allylgruppe zu einer meta-ständigen Alkylseitenkette wandert, entdeckte Y. Makisumi. Beim Erhitzen des 2,3-Dimethyl-4-chinolyl-allyläthers (1a) bildet sich in 92-proz. Ausbeute (2a) und in 2-proz. Ausbeute (3a). (1b) liefert unter diesen Bedingungen (2b) und (3b) in vergleichbaren Ausbeuten.



Die Umlagerungen verlaufen wahrscheinlich über das gleiche Zwischenprodukt. Da die meta- und para-substituierten Allyläther nicht ineinander umgelagert werden können, muß auf eine gleichzeitige kompetitive Umlagerung geschlossen werden. / Tetrahedron Letters 1964, 699 / –Re. [Rd 968]

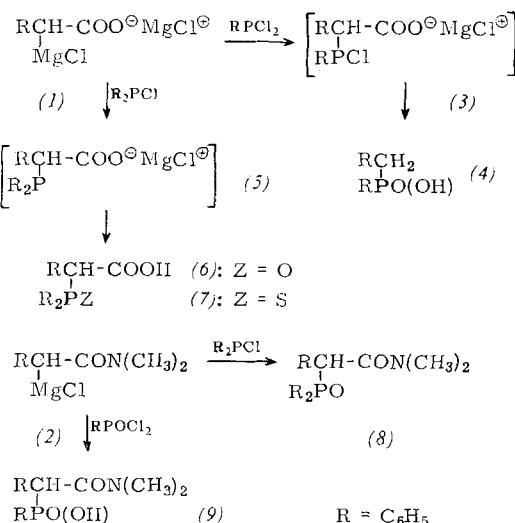
Pfropfpolymeren von Methacrylsäure-methylester auf Cellulose haben erstmalig J. A. Epstein und A. Bar-Nun bei der Elektrolyse von 0,1–2 N schwefelsauren 2,5-proz. Lösungen des Methacrylsäure-methylesters gefunden, in die Cellophanfolien eingetaucht waren. Die Cellophanfolien werden bei der Reaktion opak. Durch gründliches Waschen mit Wasser und mehrstündige Extraktion mit Benzol wurden anhaftende und in die Folien eingedrungene Polymere der Methacrylsäure entfernt. Trotzdem hatte das Gewicht (in Abhängigkeit von der Säurekonzentration nach 6 Std. Elektrolyse mit 50 bis 200 mA) um 40–70 % zugenommen. In flüssiger Luft gepulverte Folie wurde nochmals mit Benzol extrahiert, zeigte aber dennoch hinterher im IR-Spektrum die Anwesenheit von Estergruppen (1720 cm^{-1}). / Polymer Letters 2, 27 (1964) / -W. [Rd 960]

Fünfgliedrige heterocyclische Borverbindungen mit aromatischem Charakter stellten R. Hemming und D. Johnston dar. Aus 1,2- und 2,3-disubstituierten Amino-, Hydroxy- und Aminohydroxynaphthalinen werden durch Kondensation mit Phenylborsäureanhydrid die Verbindungen (1) bis (7) erhalten.



Durch Überlappung des besetzten p_z -Orbitals des Stickstoffs oder Sauerstoffs mit dem leeren p_z -Orbital des Bors hat der 5-Ring teilweise aromatischen Charakter, der bei der $B=\text{NH}-$ Gruppe stärker ist als bei der $B=\text{O}$ -Gruppe. Die Verbindungen sind relativ stabil gegen Hydrolyse. Ihre UV-Spektren beweisen eine Konjugation des Phenylrestes mit dem Naphthalinring über den heterocyclischen Ring. Die IR-Spektren zeigen charakteristische Banden bei 1540 bis 1280 cm^{-1} , die den Streckfrequenzen der aromatischen C=N- oder C=O-Gruppen entsprechen. / J. chem. Soc. (London) 1964, 466 / -Re. [Rd 975]

Phosphinsäuren und tertiäre Phosphinoxyde aus Iwanows Reagens (1) oder dem ähnlichen (2) und chlorierten Phosphin- oder Phosphinsäure-Derivaten synthetisierten F. F. Blicke und S. Raines. Beispielsweise entsteht aus (1) und Phenylchlorphosphin das nicht isolierte (3), welches durch Hydrolyse mit verdünnter Säure und Oxydation mit Luft nach Decarboxylierung in Phenylbenzylphosphinsäure (4) übergeht ($\text{Fp} = 178\text{--}180^\circ\text{C}$, Ausb. 30 %). Aus (1) und Diphenylchlorphosphin bildet sich über (5) nach Hydrolyse und Oxydation



die Phenyl(diphenylphosphinyl)essigsäure (6) ($\text{Fp} = 135$ bis 137°C , Ausb. 16 %). (6), das auch aus (1) und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ in 81-proz. Ausbeute entsteht, verliert CO_2 beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. (5) reagiert mit Schwefel und anschließend mit Säuren zu (7) ($\text{Fp} = 203\text{--}205^\circ\text{C}$, Ausb. 43 %). Aus (2) und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ entsteht über mehrere Zwischenstufen das Amid (8) ($\text{Fp} = 270\text{--}272^\circ\text{C}$, 41 % Ausb.), das verseift und decarboxyliert werden kann. (2) und $\text{H}_5\text{C}_6\text{POCl}_2$ liefern (9) ($\text{Fp} = 202\text{--}204^\circ\text{C}$, Ausb. 28 %). / J. org. Chemistry 29, 204 (1964) / -Re. [Rd 967]

LITERATUR

The Organic Constituents of Higher Plants, their Chemistry and Interrelationships. Von T. Robinson. Burgess Life Science Series. Burgess Publishing Co., Minneapolis 1963. 1. Aufl., 306 S., geb. \$ 6.75.

Dieses Werk bringt eine deskriptive Chemie der Produkte des Grundstoffwechsels und des sekundären Stoffwechsels der höheren Pflanze, eine kurze Charakteristik der Stoffe unter Erwähnung ihrer Funktion und ihres Vorkommens, eine knappe lehrbuchartige Darstellung der Isolation und Analytik und eine durch übersichtliche Schemata erleichterte Erörterung der Biosynthese und der Umwandlung. Jedes Kapitel enthält eine besondere Literaturliste, die geschickt zusammengestellt ist. Raumfüllende Formelbilder in großer Zahl erleichtern die Orientierung. Die Auswahl des Stoffes ist gut. Eine Fülle von Material ist verarbeitet. Es ist kein Handbuch, aber ein reichhaltiges Übersichtswerk der Pflanzen-Chemie, für den fortgeschrittenen Studenten wie auch für den Lehrenden eine brauchbare Zusammenstellung. Vielleicht wird in einigen Darstellungen des Stoffwechsels mehr ausgesagt als z. Zt. möglich, so dürfte auf S. 257 der Weg vom Lupinin über das Cytisin zum Spartein unbewiesen, vielleicht sogar unwahrscheinlich sein. Das sind Kleinigkeiten gegenüber der spürbaren Beherrschung des Materials.

Ein didaktisch geschickt bearbeitetes und einem echten Bedarf entsprechendes Buch. K. Mothes [NB 193]

Comprehensive Biochemistry, Vol. 4 [1]: Separation Methods. Hrsg. von M. Florkin und E. H. Stotz. Section I: Physico-Chemical and Organic Aspects of Biochemistry. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1962. 1. Aufl., XIII, 282 S., zahlr. Abb. u. Tab., Einzelpreis DM 39.–.

Gegenstromverteilung, Chromatographie und Gaschromatographie sind die Themen der drei Kapitel des vorliegenden Bandes. Diese Auswahl erscheint recht willkürlich, haben doch andere Trennmethoden, z. B. die Zonenelektrophorese, eine ähnliche Verbreitung gewonnen, ohne daß ihnen in diesem mit „Separation Methods“ doch wohl etwas zu umfassend betitelten Buche ein Platz eingeräumt worden wäre.

Auf 31 Seiten gibt L. C. Craig einen knappen, aber als Einführung ausreichenden Überblick über Theorie und Praxis der Gegenstromverteilung. Wer sich etwas genauer informieren will, greife zu dem von Craig in „Analytical Methods of Protein Chemistry“ veröffentlichten Referat, aus dem dieser Abschnitt durch geschickte Raffung entstanden zu sein scheint. Da die Anwendungen der Gegenstromverteilung hier nur gestreift werden, sei der Leser auf die Bibliographie von Casinovi [2] hingewiesen.

[1] Vgl. Angew. Chem. 75, 1207 (1963).

[2] C. G. Casinovi, Chromatographic Rev. 5, 161 (1963).