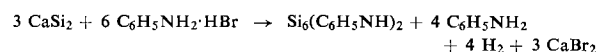
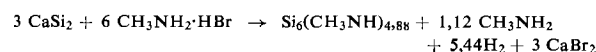


dargestellten „lepidoiden Silicium“ Radikalstellen statt der Substituenten X enthält. Durch Umsetzung des $(\text{SiCl})_n$ mit Alkoholen, Aminen und LiCH_3 konnten Derivate mit $\text{X} = \text{OR}$, NHR und CH_3 hergestellt werden. Immer dann, wenn der Platzbedarf der Substituenten auf der Si-Schicht zu groß wird, bleibt die Substitution unvollständig, wobei unter bestimmten Bedingungen radikalische Zustände auftreten.

Der zweite Weg zur Darstellung schichtförmiger $(\text{SiX})_n$ -Verbindungen ist die Reaktion von CaSi_2 mit Ammoniumhalogeniden, die zu einem Subnitrid führt. Auch organische Amine in Form ihrer Hydrohalogenide geben diese Reaktion:



Die nicht abgesättigten Valenzen bleiben, wie die ESR-Untersuchung zeigt, radikalisch. Schließlich gelingt die Reaktion auch mit PH_4J , wobei ein Phosphid $(\text{Si}_3\text{P})_n$ entsteht, das keinen Radikalcharakter hat. Die Remissionsspektren aller genannten Si-Derivate zeigen, daß die Farbe um so langwelliger wird, je geringer die Elektronegativität der Substituenten ist, womit auch an schichtförmigen $(\text{SiX})_n$ -Verbindungen die Farbe von der Elektronendichte am Silicium abhängt.

[VB 846]

Struktur und Atomverteilungskurven von metallischen Schmelzen

H. Ruppertsberg, Saarbrücken

GDCh-Ortsverband Münster/Westf., am 6. Juli 1964

Berechnet man die Atomverteilungskurve einer festen Phase in der Nähe des Schmelzpunktes, unter Berücksichtigung der Wärmebewegung der Atome und der Korrelation in der Bewegung benachbarter Atome, so zeigt die Kurve Merk-

male, die für Schmelzen charakteristisch sind: Äquidistanz der Maxima, gleiche Breite des ersten Maximums. Wird die mittlere quadratische Schwankung entfernter Atome mit 1,5 multipliziert, so klingt die Kurve der festen Phase ebenso schnell aus wie die der flüssigen.

Für festes Aluminium konnte die radiale Atomverteilungskurve experimentell ermittelt werden. Ein Vergleich mit der berechneten Kurve zeigt gute Übereinstimmung bis zur 50. Koordination, die thermischen Schwankungen entfernter Atome sind jedoch nur etwa halb so groß wie nach der Debyeschen Theorie abgeschätzt wird.

Der symmetrische Teil des ersten Maximums der Kurve des flüssigen Aluminiums hat die gleiche Breite wie das entsprechende Maximum der festen Phase, die Flächen verhalten sich jedoch wie 8,2:12. Weitere zwei bis drei Atome liegen in der Flüssigkeit bei Abständen, die im Gitter einer Lage zwischen der ersten und der zweiten Koordinationsschale entsprechen. Zumindest im flüssigen Kupfer [1] und Argon [2] läßt sich die Lage auch dieser Atome durch eine symmetrische Kurve beschreiben, die vielleicht aus thermischen Schwingungen um eine stabile Zwischenlage resultiert. Eine stabile Zwischenlage im gefundenen Abstand zeigt sich bei Referenzatomen eines Al-Gitters, die an einen Stapelfehler angrenzen.

Zusammenfassend wurde festgestellt:

1. Die Eigenschaften der Atomverteilungskurven von Schmelzen lassen sich zum großen Teil mit thermischer Bewegung der Atome erklären.
2. Sofern es überhaupt zweckmäßig ist, die Struktur einer Schmelze aus derjenigen der festen Phase abzuleiten, ist dies nur möglich durch Einführen einer hohen Konzentration geeigneter Fehlernungen, vielleicht von Versetzungen.

[VB 845]

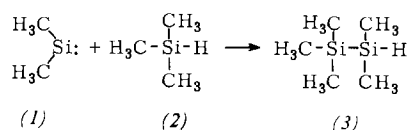
[1] H. Ruppertsberg, unveröffentlicht.

[2] N. S. Gingrich u. C. W. Tompson, J. chem. Physics 36, 2398 (1962).

RUNDSCHAU

Ein neues Blei-Isotop, ^{213}Pb , untersuchten F. D. S. Butement, V. J. Robinson und S. M. Qaim. Es entsteht durch zweimaligen α -Zerfall von Radon-221 und zerfällt selbst unter β -Emission in ^{213}Bi , das ein α -Strahler ist. ^{221}Rn wurde durch Beschuß von Thorium mit 370 MeV-Protonen neben anderen Radon-Isotopen erhalten und isoliert. Nach 20 min wurden die Zerfallsprodukte mit einer Lösung von 6 mg $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{ ml konz. HNO}_3$ vom Radon getrennt und nach Zugabe von etwas HF und K_2CrO_4 elektrolysiert. Auf der Anode abgeschiedenes PbO_2 wurde in HCl gelöst, zur Entfernung von Bi mit Nickelpulver behandelt, Pb als PbS gefällt, in konz. HCl aufgenommen, auf einem Pt-Schälchen eingedampft und unter einem α -Szintillationszähler gezählt. Die Analyse der α -Aktivitätskurve ergab für ^{213}Pb eine Halbwertszeit von $10,2 \pm 0,3 \text{ min}$. / J. inorg. nuclear Chem. 26, 491 (1964) / -Ko. [Rd 21]

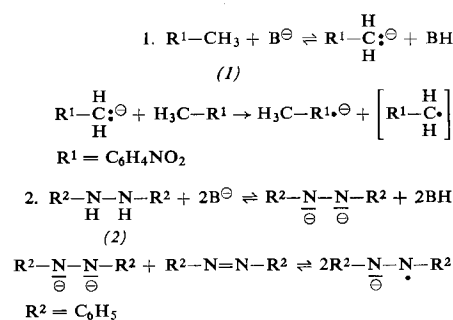
Das carben-analoge Dimethylsilylen $(\text{CH}_3)_2\text{Si} (1)$ [1] konnte durch die Einschlebung in Trimethylsilan (2) eindeutig nachgewiesen werden, wie P. S. Skell und E. J. Goldstein berichten. (1) wird aus Dimethyldichlorsilan und Na/K-Dampf er-



[1] Vgl. O. M. Nefedow u. M. N. Manakow, Angew. Chem. 76, 270 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 226 (1964).

zeugt. Bei einem 10-fachen Überschuß an (2) entsteht Pentamethyldisilan (3) in 30-proz. Ausbeute. Das Fehlen von Hexamethyldisilan unter den Reaktionsprodukten schließt eine radikalische Zwischenstufe aus, während die überwiegende Bildung von (3) auf einen Singulett-Zustand des Dimethylsilylens hinweist. Da Einschlebungssreaktionen in eine C-H-Bindung von Äthan und Trimethylsilan nur in geringem Ausmaß eintreten, wird auf eine gegenüber den Carbenen verminderte Reaktionsfähigkeit des Dimethylsilylens geschlossen. / J. Amer. chem. Soc. 86, 1442 (1964) / -Re. [Rd 89]

Elektronenübergangsreaktionen verfolgten G. A. Russell, E. G. Janzen und E. T. Strom durch ESR-Untersuchungen. Vier Reaktionstypen wurden studiert: 1. die spontane Disproportionierung in alkalischer Lösung, z. B. von p-Nitrotoluol (1), 2. die Disproportionierung von Dihydroverbindungen,



z. B. von 1,2-Diphenylhydrazin (2), und ihren Dehydroanalogen in Abwesenheit starker Basen, 3. der Elektronenübergang zwischen Anionen und ungesättigten organischen Verbindungen, z. B. Nitroaromaten und 4. die Bildung von Radikalen oder Radikal-Ionen beim Elektronenübergang von einem Anion oder Dianion auf molekularen Sauerstoff. / Chem. Engng. News 42, Nr. 16, S. 49 (1964) / -Kr.

[Rd 16]

Xenontetroxyd haben H. Selig, H. H. Claassen, C. L. Cherrick, J. G. Malm und J. L. Huston in Mengen bis zu 100 mg dargestellt, indem sie Natrium- oder Bariumperxenat mit wasserfreier Schwefelsäure umsetzten. Die besten Ausbeuten an XeO₄ (34 %) erhielt man, wenn Ba₂XeO₆ langsam im Vakuum in die auf -5 °C gekühlte Säure eingetragen wurde. Das entweichende XeO₄ wurde in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten U-Rohr kondensiert und durch Sublimation in eine mit festem CO₂ gekühlte Falle gereinigt. Das schwach gelb gefärbte XeO₄ zersetzt sich im festen Zustand bereits unterhalb 0 °C recht rasch in Xenon und Sauerstoff. Im gasförmigen Zustand ist es etwas stabiler. Im IR-Spektrum zeigten sich nur zwei Banden mit Triplett-Struktur, woraus auf eine tetraedrische Struktur des XeO₄-Moleküls zu schließen ist. / Science (Washington) 143, 1322 (1964) / -Ko.

[Rd 19]

Die selektive Bestimmung von Hydroxylgruppen in Alkoholen durch direkte Titration mit einem Lithium-aluminium-amid beschreibt D. E. Jordan. Die Reaktion kann als Neutralisation einer relativ starken Brönsted-Base mit einer schwachen Säure (Alkohol) aufgefaßt werden:



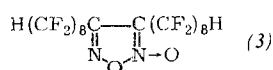
Die Titration wird in einem Äther unter N₂ mit N-Phenyl-p-aminoazobenzol als reversiblen Indikator vorgenommen. Sie benötigt ca. 6 min (Acetylierungsmethode 0,5–4 Std.); die Genauigkeit ist >±1 %. Aldehyde, Ketone, Ester, Amine und Alkoxygruppen stören nicht, wohl aber Wasser, O₂, anorganische und organische Säuren. Die Störung durch Wasser kann durch Karl-Fischer-Titration, die durch Säuren durch Neutralisation ausgeschaltet werden. Das Reagens wird aus LiAlH₄ und etwas mehr als der stöchiometrischen Menge Dibutylamin in einem Äther, z. B. 1,2-Dimethoxyäthan oder Tetrahydrofuran, unter Rückfluß hergestellt. Die Lösungsmittel müssen sorgfältig gereinigt sein. / Analytica chim. Acta 30, 297 (1964) / -Ma.

[Rd 27]

Die Synthese von Fluoraldehydolen und Fluorketolen aus Fluoralkoholen beschreibt R. M. Scribner. Langkettige Fluoraldehyde lassen sich frei von den entsprechenden Fluorcarbonsäuren in guter Ausbeute durch Überleiten einer Mischung eines primären Fluoralkohols, NO₂ und Luft über eine auf 300–400 °C erhitzte inerte Oberfläche (Glas, Quarz) herstellen:



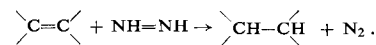
Oxydation des sek. Fluoralkohols 1H.3H.5H-Octafluor-3-pentanol bei 400 °C gibt das Fluorketonhydrat. 1H.9H-Hexadecafluoronon-1.1-diol (1), n = 8, reagiert mit den gebräuchlichen Carbonylreagentien, wie NaHSO₃, NH₂OH·HCl und Semicarbazid-HCl unter Bildung ungewöhnlich stabiler Derivate des Fluoraldehyds. Mit 2 Mol Benzonnitril bildet das Aldehydrol in konzentrierter und rauchender



H₂SO₄ 1H.9H-1.1-Bis-benzamido-hexadecafluoronon (2), H(CF₂)₈CH(NHCOC₆H₅)₂, Fp = 217–218 °C, 46 % Ausbeute. Das Aldoxim von (2) liefert mit rauchender HNO₃ ein Bis-(fluoralkyl)-furoxan (3), Fp = 29 °C, 65 % Ausbeute. / J. org. Chemistry 29, 279 (1964) / -Ma.

[Rd 29]

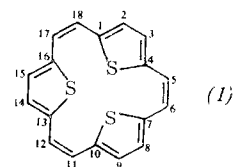
Eine neue Methode zur Hydrierung mit Diimid, HN=NH, dem aktiven Hydrierungsmittel bei der Reduktion ungesättigter Bindungen durch Hydrazin in Gegenwart eines Oxydationsmittels, besteht nach R. Buyle, A. Van Overstraeten und F. Eloy in der Erzeugung des Diimids durch alkalische Zersetzung von Chloracetyl-hydrazid-HCl. Die Reaktion findet augenblicklich und vollständig bereits bei 0 °C statt. Bei Anwesenheit eines H-Acceptors verläuft die Reduktion nach



Durch Verwendung stöchiometrischer Mengen von Hydrazid konnte Azobenzol quantitativ in Hydrazobenzol übergeführt werden. Allylalkohol gab Propanol mit 70 % Ausbeute. / Chem. and Ind. 1964, 839 / -Ma.

[Rd 28]

Die Synthese von [18]-Annulenterisulfid (1) beschreiben G. M. Badger, J. A. Elix und G. E. Lewis. Die Verbindung enthält drei heterocyclische, durch drei Vinylgruppen verknüpfte Ringe. Zur Synthese werden Thiophen-2,5-diessigsäure, Fp = 189–190 °C, und cis-α,β-Di-(2-formyl-5-thienyl)-acrylsäuremethylester, Fp = 120–122 °C, in Acetanhydrid und Triäthylamin kondensiert. Das Reaktionsprodukt wird in den



1,4-7.10-13.16-Tri-epithio-[18]-annulen-5.11.18-tricarbonsäuremethylester übergeführt; Fp = 257–259 °C. Hydrolyse liefert die Tricarbonsäure, Fp = 360 °C, deren Decarboxylierung mit Cu-Chromit in Chinolin bei 210–220 °C [18]-Annulen-1,4-7.10-13.16-trisulfid, Fp = 74,5–75,5 °C, gelbe Platten, λ_{max} = 204, 224, 288 mμ. / Proc. chem. Soc. (London) 1964, 82 / -Ma.

[Rd 30]

Nur ein Wasserstoffatom von Formaldehyd wird in die Methylgruppen von Cholin und Methionin und in die Hydroxymethylgruppe von Serin eingebaut, wie J. R. Rachele, A. M. White und H. Grünwald bei Versuchen in vivo mit intramolekular doppelt markiertem Formaldehyd beweisen konnten. Diese Versuche wurden durchgeführt, um einige Widersprüche über den Einbau von Formaldehyd aufzuklären, die sich bei Versuchen in vitro mit intermolekular doppelt markiertem Formaldehyd ergaben. Beim intramolekular markierten Formaldehyd ¹⁴CD₂O kann eine Isotopen-Selektion ausgeschlossen werden, der eine Mischung von CD₂O und ¹⁴CH₂O (intermolekular doppelt markiert) unterlegen sein könnte. Die Ergebnisse zeigten, daß in Ratten Formaldehyd in vivo zur Synthese von Cholin, Methionin und Serin verwendet wird, daß der Formaldehyd aber nach der oxydativen Entfernung eines Wasserstoffatoms, also auf der Oxydationsstufe der Ameisensäure, eingebaut wird. / J. biol. Chemistry 239, 353 (1964) / -Sch.

[Rd 61]

Die Biosynthese von 5-Ribosyluracil-5'-monophosphat (ψ-UMP) untersuchten R. L. Heinrikson und E. Goldwasser. Pseudo-Uridin (ψ-Uridin) ist ein wesentlicher Bestandteil der Transfer-Ribonucleinsäuren. Jetzt gelang die Isolierung und teilweise Reinigung des Enzyms ψ-UMP-Synthetase aus dem Protozoon Tetrahymena pyriformis. Das normale UMP wird über den Orotsäureweg mit 5-Phosphoribosyl-1-pyrophosphat (PRPP) unter Verwendung des Enzyms Pyrophosphorylase synthetisiert. ψ-UMP dagegen wird unabhängig davon aus Ribosyl-5-phosphat und Uridin mit Hilfe einer Synthetase gebildet, an der zum ersten Mal die enzymatische Synthese einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Ribosyl-Bindung nachgewiesen werden konnte. / J. biol. Chemistry 239, 1177 (1964) / -Sch.

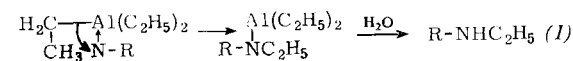
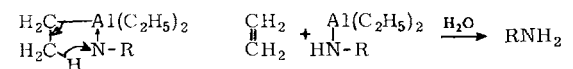
[Rd 62]

Die Ursache für den Metall- und Grasgeschmack von autoxydiertem MilCHFett fanden E. G. Hammond und F. D. Hill. 1-Octen-3-on verursacht den metallischen Geschmack, während der Grasgeschmack von trans.cis-2.6-Nonadienal herührt. Das Keton entsteht wahrscheinlich aus Linol- und der Aldehyd aus Linolensäure. / J. Amer. Oil Chemists' Soc. 41, 180 (1964) / -Sch. [Rd 50]

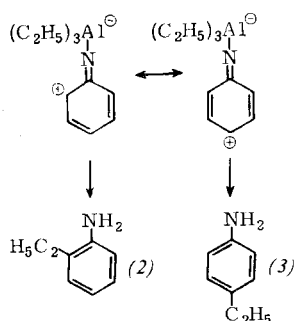
Die reduktive Alkylierung von Chinonen mit Trialkylboranen beschreiben M. F. Hawthorne und M. Reintjes. Mit 90–99 % Ausbeute entstehen aus 1.4-Benzochinon und Trialkylboranen in siedendem Äther 2-Alkyl-1.4-hydrochinone, die durch Überführung in 2-Alkyl-1.4-benzochinone und Dibenzoate sowie durch Analysen charakterisiert wurden. Triarylborane wie Triphenylboran reagieren nicht mit Benzochinonen. / J. Amer. chem. Soc. 86, 951 (1964) / -W. [Rd 13]

Addukte zwischen Organosilylaziden und Lewis-Säuren untersuchten J. S. Thayer und R. West. Triphenylsilylazid, Diphenylmethylsilylazid und Trimethylsilylazid bilden mit BBr_3 , SnCl_4 und SbCl_5 1:1-Addukte. Aus den IR-Spektren wird geschlossen, daß die Lewis-Säure an das α -Stickstoffatom gebunden wird. Lediglich das SnCl_4 -Addukt hat vermutlich eine andere (polymere) Struktur. Die Verbindungen hydrolysieren schnell. In Abwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff sind sie jedoch thermisch recht stabil. / Chem. Engng. News 42, Nr. 16, 53 (1964) / -Ko. [Rd 87]

Die Einschiebung einer Imin-Verbindung in die Al-C-Bindung beobachteten K. Hoegerle und P. E. Butler. Phenylimin, erhältlich aus Phenylazid, reagiert mit Triäthyl-Al, Diäthyl-AlCl und Äthyl-AlCl₂ bei -70°C zu einem stabilen kohlenwasserstofflöslichen Komplex, der sich bei Erwärmen auf Raumtemperatur unter N_2 -Bildung langsam zersetzt. Der Phenylimin-Al-Komplex lagert sich in mehrere Amidoalkyl-Al-Verbindungen um, deren Hydrolyse vorwiegend N-Äthylanilin (1), Anilin, neben N-Äthyl-o-äthylanilin, o-Äthyl-



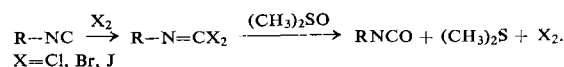
R = C_6H_5



und p-Äthylanilin (3) gibt. Die Bildung von (1) findet durch C_2H_5 -Wanderung vom Al zum Imin-N-Atom statt und kann als Imin-Einfügung in die Al-C-Bindung, analog der Carben- und O-Einfügung, betrachtet werden. Die Bildung von (2) und (3) erfolgt durch nucleophilen Angriff eines Äthyl-Anions auf den polarisierten Benzolring des Imins. / Chem. and Ind. 1964, 933 / -Ma. [Rd 33]

Eine neuartige Umwandlung von Isonitrilen in Isocyanate beschreiben H. W. Johnson jr. und P. H. Daughnetee jr. Zusatz von 5 Mol-% Brom zu einem äquimolaren Gemisch aus Isopropylisonitril und Dimethylsulfoxyd in siedendem Chloroform (24 Std.) führte zur glatten Bildung von Isopropyliso-

cyanat (Ausbeute ca. 80 %) und Dimethylsulfid (äquivalente Ausbeute). Zusatz von Dimethylsulfoxyd zu vorgebildetem Isonitrildibromid in Chloroform gab bei Raumtemperatur in schneller exothermer Reaktion Isocyanat, so daß die Reaktion wahrscheinlich wie folgt verläuft:

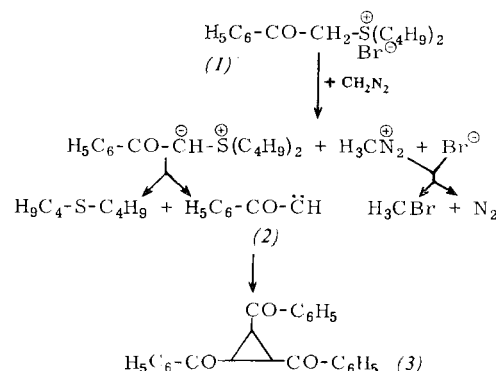


Mit Jod verlief die Umsetzung langsamer und etwas weniger einheitlich. Chlor gab die gleiche Reaktion. Phenylisonitril lieferte mit Brom und Dimethylsulfoxyd Phenylisocyanat. Pyridin-N-oxyl reagiert mit Isonitrilen in Gegenwart von Halogenen gleichfalls unter Isocyanat-Bildung. / J. org. Chemistry 29, 246 (1964) / -Ma. [Rd 32]

Die spektrophotometrische Spurenbestimmung von Essigsäure in Acetanhydrid gelang B. C. Mitra, P. Ghosh und S. R. Palit. Rhodamin 6 Gx in trockenem Benzol gelöst (Extinktion: $0,40 \pm 0,005$ bei $515 \text{ m}\mu$) dient als Indikator. Verdünnungsreihen von Benzol/Acetanhydrid, Benzol/Essigsäure und als Kontrolle Benzol/Acetanhydrid/Wasser (7 Tage Wartezeit!) dienen zur Ermittlung von Eichkurven. Durch Interpolation zwischen den Eichwerten wird auf den Gehalt an freier Essigsäure in Acetanhydrid geschlossen (Beispiel: 4,03 %). / Analytic. Chem. 36, 673 (1964) / -W. [Rd 14]

Eine Verminderung der Strahlenschädigung von Aminosäuren und Proteinen durch Selenoaminosäuren beobachteten F. Shimazu und A. L. Tappel. Selenomethionin und Selenocystin schützen in wäßriger Lösung Aminosäuren und Proteine, z.B. Enzyme, gegen die Schädigung durch γ -Strahlung von ^{60}Co . Die Selenoaminosäuren sind wirkungsvoller als die analogen S-Aminosäuren und andere bekannte SH-Protektoren. Sie wirken anscheinend als Radikalfänger der aus Wasser gebildeten freien Radikale oder ermöglichen durch irreversible Übertragung eines H-Atoms oder eines Elektrons auf entstandene Aminosäure-Radikale die Wiederherstellung der Aminosäure. / Science (Washington) 143, 369 (1964) / -Ma. [Rd 31]

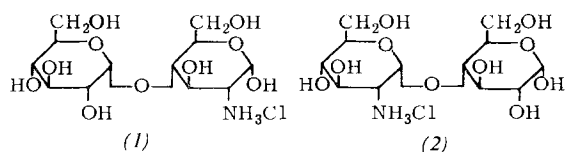
Sulfoniumylid-Bildung durch Diazomethan beobachteten V. Horak und L. Kohout. Als Hauptprodukte der Reaktion von Phenacyldibutylsulfoniumbromid (1) und CH_2N_2 in Chloroform wurden Methylbromid und Tribenzoylcyclopropan (3) isoliert. CH_2N_2 entzieht der aktivierten Stellung von (1) ein Proton unter Bildung des Methylazonium-Ions, das mit Bromid-Ion Methylbromid und N_2 liefert. Das instabile



Sulfoniumylid spaltet sich in Dibutylsulfid und das reaktionsfähige Carben Benzoylmethylen (2), das sich trimerisiert. / Chem. and Ind. 1964, 978 / -Ma. [Rd 35]

Die Struktur von Heparin konnten M. L. Wolfrom, J. R. Verce-lotti und D. Horton in ihren Grundzügen aufklären. Die Autoren hydrolysierten teilweise O-acetyliertes, teilweise desulfatisiertes, vollständig carboxyl-reduziertes und N-acety-

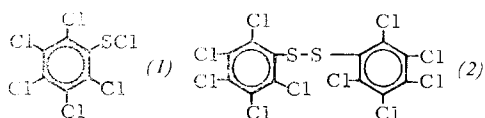
liertes Heparin unter genau kontrollierten Bedingungen mit Säure. Ein wesentlicher Fortschritt gegenüber früheren Untersuchungen war die vollständige Reduktion der Carboxyl- zu Hydroxylgruppen. Die Hydrolyse lieferte zwei kristallisierte Disaccharide (1) und (2), deren Struktur durch Farbreaktionen, Elektrophorese, Infrarotspektren und Molekularrotation der Disaccharide selbst und ihrer Derivate aufgeklärt wurde sowie durch Analyse der Spaltprodukte nach



Methylierung und Hydrolyse. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß Heparin ein α -D-(1 \rightarrow 4)-verknüpftes Polysaccharidgerüst besitzt, in dem die 2-Amino-2-desoxy-D-glucose- und -D-glucuronsäure-Reste alternieren. / J. org. Chemistry 29, 540 (1964) / -Sch. [Rd 40]

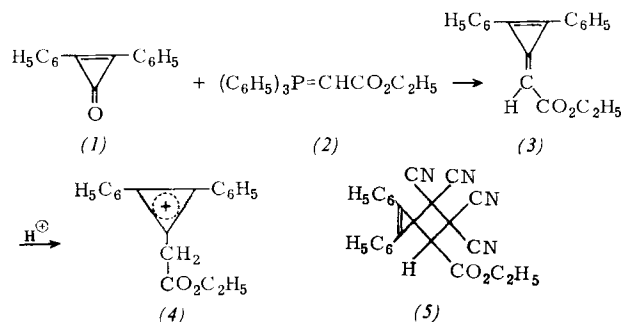
Die Bildung von Graphitfasern aus Cellulose untersuchten M. M. Tang und R. Bacon bei der kontrollierten Carbonisierung von Cellulosefasern und -filmen unter Argon. Röntgenstrukturanalysen und Infrarotspektroskopie führten zu den folgenden Aussagen: Zwischen 25 und 150 °C wird physikalisch adsorbiertes Wasser entfernt; zwischen 200 und 280 °C finden Dehydratationen statt; von 280 bis 400 °C verlieren die Fasern CO und CO₂. Kristallstrukturen bleiben bis zu 245 °C intakt, bei 350 °C herrscht eine amorphe Struktur vor. Konjugierte C=O- und C=C-Gruppen treten auf, wobei die C=C-Gruppen bei 400 °C dominieren. Wahrscheinlich entstehen C₄-Radikale, die sich zu einem Kohlenstoff-Polymeren zusammenlagern. Zwischen 400 und 700 °C erfolgen Aromatisierungen, und bei 900 °C sind Graphitstrukturen nachweisbar, deren Schichten bei 2800 °C entlang der ursprünglichen Faserachse orientiert sind. Die verkohlte Cellulose zeigt eine ähnliche Struktur wie sie im Ausgangsmaterial vorhanden war, weil die monomeren C₄-Radikale wahrscheinlich entlang der Faserachse polymerisieren. Durch die Aromatisierung werden dann parallele Ketten zu Graphitschichten verbunden. / Chem. Engng. News 42, Nr. 15, S. 62 (1964) / -Sch. [Rd 38]

Photochemisch induzierte Reaktionen von Sulfonylchloriden untersuchten N. Kharasch und Z. S. Ariyan am Beispiel des wegen Fehlens stabilisierender Gruppen besonders reaktionsfähigen Pentachlorbenzolsulfonylchlorids (1). In diffusen Sonnenlicht reagiert (1) mit überschüssigem Cyclohexan vollständig unter Bildung von HCl, Cyclohexylchlorid, Cyclohexylpentachlorphenylsulfid, Fp = 116 °C, und Bis(pentachlorphenyl)-disulfid (2), Fp = 235–236 °C, möglicherweise nach einem Radikalkettenmechanismus. Mit Toluol reagiert (1) im Licht nur unter Teilnahme der Seitenkette, wenn Friedel-Crafts-Katalysatoren fehlen (Bildung gemischter Sulfide). (1) addiert sich ferner leicht an Diphenylacetylen und nicht aktivierte Olefine und zersetzt sich in CCl₄



im Licht zu (2). Reaktion mit p-Benzochinon liefert Chinhydron, 2-Pentachlorphenylsulfenyl-1.4-benzochinon, Fp = 177 °C, sowie dessen Substitutionsprodukte, darunter ein disulfonyliertes Benzochinon, C₁₈H₂Cl₁₀O₂S₂, Zers. >300 °C, und ein Chlor-Derivat, Fp = 219–220 °C. / Chem. and Ind. 1964, 929 / -Ma. [Rd 34]

Die Synthese einer Verbindung mit dem spannungsreichen resonanzstabilisierten Methylen-cyclopropen-System gelang M. A. Battiste durch Wittigse Olefinsynthese. Reaktion von Diphenylcyclopropenon (1) mit dem Phosphoran (2) in Benzol oder CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur (4 Tage) führt unter Gelbfärbung zur Bildung von 1.2-Diphenyl-3-äthoxycarbonylmethylen-cyclopropen (3), das durch Al₂O₃-Chromatographie in Form gelber Kristalle, Fp = 72–75 °C (aus Hexan), isoliert werden konnte (Ausbeute 10–20 %). IR- und NMR-Spektrum sind mit der Konstitution vereinbar. Mit einer Spur 48-proz. Fluoroborsäure geht (3) in Acetonitrillösung



in (4) mit dem charakteristischen Spektrum des Diphenylcyclopropenyl-Kations über. (3) scheint in Stabilität und chemischer Reaktionsfähigkeit den Heptafulvenen zu ähneln. Mit Tetracyanäthylen entsteht wahrscheinlich die Spirohexen-Verbindung (5). / J. Amer. chem. Soc. 86, 942 (1964) / -Ma. [Rd 36]

Maleinsäureanhydrid und tertiäre Amine bilden nach Untersuchungen von W. R. Davie zu exothermer Zersetzung neigende Gemische. 0,1 % Pyridin zersetzt das Anhydrid bei 185 °C unter schneller Gasentwicklung (vorwiegend CO₂), die explosionsartig verlaufen kann. Bei größeren Pyridinmengen beginnt der Zerfall bei viel tieferen Temperaturen. Je basischer das Amin, desto heftiger die Zersetzung und desto früher der Reaktionsbeginn. Primäre und sekundäre Amine reagieren zwar rasch mit Maleinsäureanhydrid, katalysieren aber eine Zersetzung nicht. Pyridin ist bei 185 °C bezüglich der Zersetzung ca. 100-fach wirksamer als Na⁺. Maleinsäure, Ester und Halbester sowie Maleinamidsäuren geben in Gegenwart tert. Amine keine Zersetzungsreaktion. / Chem. Eng. News 42, Nr. 8, 41 (1964) / -Ma. [Rd 37]

Fluorfettsäuren aus den Früchten von Dichapetalum toxicarum wurden von P. F. V. Ward, R. J. Hall und R. A. Peters isoliert und analysiert. D. toxicarum ist ein Strauch, der in Sierra Leone vorkommt und dessen Früchte wegen ihrer extremen Giftigkeit für Warmblüter von den Eingeborenen als Pfeilgift, als Rattengift, zur Verseuchung von Trinkwasser und auch von Medizinmännern verwendet werden. Die für die Giftigkeit verantwortlichen Substanzen sind ω -Fluorölsäure und ω -Fluorpalmitinsäure. Diese Fluorfettsäuren wurden von R. E. A. Dear und F. L. M. Pattison [1] synthetisch dargestellt. / Nature (London) 201, 611 (1964) / -Sch. [Rd 45]

In starken elektrischen Feldern ändert sich das Absorptionsspektrum organischer Farbstoffe, wie J. C. Powers jr. et al. fanden, und zwar wird die sichtbare Absorptionsbande von in Polystyrol eingebettetem Phenolblau nach längeren Wellen verschoben. Die Verschiebung ist von der Temperatur unabhängig, beruht also nicht auf Orientierung der Farbstoffmoleküle in der Matrix; sie ist dem Quadrat der elektrischen Feldstärke proportional. Zur Erklärung des Effektes wird angenommen, daß durch das elektrische Feld die angeregten Terme des Moleküls verschoben werden. Dieses Verhalten entspricht dem aus der Atom spektroskopie bekannten Stark-Effekt. / J. Amer. chem. Soc. 86, 1004 (1964) / -Hz. [Rd 57]

[1] J. Amer. chem. Soc. 85, 622 (1963).

Das Code-Verhältnis 3 Basen: 1 Aminosäure bestimmten *T. Staehelin, F. O. Wettstein, H. Oura und H. Noll*, indem sie das Molekulargewicht von Messenger-RNS-Präparaten maßen. Eine Extraktion von Ergosomen (= Protein synthetisierende Ribosomenaggregate) einheitlicher Größe lieferte homogene Messenger-RNS-Fractionen, deren Molekulargewicht der Anzahl der 70-80-S-Ribosomen im Ergosom proportional war. Durch Markierungsexperimente konnten die Autoren zeigen, daß die Ribosomen in Abständen von 300 Å oder 90 Nucleotiden auf der Messenger-RNS sitzen, und daß jedes Ribosom auf dem Weg über diesen Abstand die wachsende Polypeptidkette um 30 Aminosäuren verlängert. Da die Ergosomen der Hämoglobinsynthese Pentamere sind, muß die dazugehörige Messenger-RNS $5 \times 90 = 450$ Basen enthalten (Molekulargewicht 140000). Dieser Messenger enthält die Information für eine Peptidkette des Hämoglobins von etwa 150 Aminosäureresten; daraus läßt sich ein Code-Verhältnis von 3 berechnen. / *Nature (London)* 201, 264 (1964) / -Sch. [Rd 44]

Den Einfluß gelöster Salze auf das Infrarotspektrum von Aceton untersuchte *I. S. Perelygin*. Die Valenzschwingung der Carbonylgruppe wird durch gelöste Salze (Perchlorate von Li, Na und Mg und Jodide von Li und Na) nach niedrigen Frequenzen verschoben, die antisymmetrische Valenzschwingung des C-C-C-Gerüsts nach höheren Frequenzen. Die Wirkungen von Salzen mit gleichem Kation und verschiedenem Anion unterscheiden sich nicht; daher wird als Ursache für die Verschiebungen im wesentlichen die Wechselwirkung des Kations mit dem Sauerstoff angesehen. Die C-H-Valenzschwingungen werden durch Jodide nach niedrigen Frequenzen verschoben, nicht aber durch Perchlorate. Hier liegen offenbar Wasserstoffbrücken $-C-H \cdots J^-$ vor. / *Optics and Spectroscopy* 16, 21 (1964) / -Hz. [Rd 56]

Drei Sehpigmente in den Zäpfchen von Primatenaugen wurden von *W. B. Marks, W. H. Dobelle und E. F. MacNichol jr.* nachgewiesen. Zwei Pigmente sind bereits von *Rushton* [1] sowie von *Wald und Brown* [2] entdeckt worden. Das dritte, blauempfindliche Pigment konnte jetzt mit einer Mikromethode nachgewiesen werden, die die Absorptionsmessung in einzelnen Zäpfchen aus Retinen vom Menschen und Affen ermöglicht. Die Auffindung von drei Sehpigmenten mit den Absorptionsmaxima 445, 535 und 570 m μ in getrennten Rezeptoren bestätigt die bereits 1801 von *Thomas Young* aufgestellte Dreifarbenhypothese des Farbsehens. / *Science (Washington)* 143, 1181 (1964) / -Sch. [Rd 41]

Die vollständige Aminosäuresequenz von Rinder-Chymotrypsinogen A wurde von *B. S. Hartley* beschrieben. Das Protein besteht aus einer Kette von 246 Aminosäureresten (Molekulargewicht 25000). Trypsin spaltet die Arg(15)-Ileu(16)-Bindung. Durch Konfigurationsänderung kommt dann das Histidin(57) in räumliche Nachbarschaft zum Serin(195); es bildet sich das aktive Zentrum des Chymotrypsins, an dem wahrscheinlich auch das Histidin(40) beteiligt ist, das durch eine der fünf Disulfidbrücken des Enzyms in seine Nähe rückt. Die darauffolgende chymotryptische – also autolytische – Abspaltung der Dipeptide Ser-Arg(14,15) und Thr-Asp(NH₂) (147,148) führt zum aktiven α -Chymotrypsin mit den drei Ketten A (13 Reste), B (131 Reste) und C (98 Reste). / *Nature (London)* 201, 1284 (1964) / -Sch. [Rd 42]

[1] *W. A. H. Rushton, Ann. New York Acad. Sci.* 74, 291 (1958).

[2] *P. K. Brown u. G. Wald, Nature (London)* 200, 37 (1963).

LITERATUR

Survey of Progress in Chemistry, Vol. 1. Herausgeg. v. *A. F. Scott*. Academic Press, New York-London 1963. 1. Aufl., XII, 340 S., mehrere Abb. u. Tab., geb. \$ 7.95.

In gut ausgerüsteten Laboratorien findet man heute gelegentlich eine Zusatzeinrichtung zu Spektrophotometern oder pH-Meßgeräten, die automatisch den Differentialquotienten der gemessenen physikalischen Größe registriert. Indem so die Veränderung des untersuchten Systems fortlaufend sichtbar erscheint, ist es viel leichter, fundamentale Entwicklungsstufen eines Reaktionsgeschehens zu erkennen.

Die neue Reihe „Survey of Progress in Chemistry“ hat sich, wie mir scheint, das Ziel gesetzt, in analoger Weise beim Verfolgen und Registrieren der chemischen Literatur vorzugehen. Sowohl die ausgewählten Themen als auch die Darstellung lassen erkennen, daß Herausgeber und Autoren großen Wert darauf legen, nicht nur Fortschrittsberichte im herkömmlichen Sinne zu geben, sondern jeweils die fundamentale Bedeutung des Fortschritts im Spezialgebiet für die Entwicklung des chemischen Wissens insgesamt auszudrücken und zu werten. So kommt es, daß die Berichte, welche speziellen Aspekten der Physikalischen Chemie (*R. Schaeffer*), Theoretischen Chemie (*R. E. Rundle*), Organischen Chemie (*K. B. Wiberg*), Biochemie (*W. P. Jencks*) und der Chemie der metallorganischen Verbindungen (*W. F. Little; R. M. Salinger*) gewidmet sind, jeweils für den gebietsfremden Leser am ergiebigsten sind. Die historische Entwicklung wichtiger Entdeckungen, die zu „Durchbrüchen“ führten – als Beispiele seien nur die Metallocene und die Chemie des biologischen Energietransports genannt – wird stark betont, jedoch in sehr unterschiedlicher Weise. Während im ersten Fall die persönlichen Beiträge und originellen neuen Ideen mit den Namen der entscheidenden Autoren verbunden werden, versinken die aktiv tätigen Forscher im zweiten Beispiel meist in die Anonymität; im Literaturverzeichnis erscheinen fast nur Fortschrittsberichte aus zweiter Hand.

Diese neue Berichts-Reihe über die chemische Forschung ist insgesamt zu begrüßen, weil sie dem Spezialisten Anregungen gibt, indem sie ihn in die Denkweise der Spezialisten auf anderen Gebieten einführt, weil sie es dem Chemielehrer ermöglicht, die wesentlichen Fortschritte auf Gebieten zu erkennen, in denen er selbst nicht forschend tätig ist, und weil sie eindrucksvoll dokumentiert, daß es auch heute noch – oder schon wieder (!) – eine Chemie gibt, die von einem Menschen verstanden werden kann.

K. Wallenfels [NB 206]

Advances in Catalysis and Related Subjects. Herausgeg. v. *D. D. Eley, H. Pines und P. B. Weisz*. Band 14. Academic Press, New York-London 1963. 1. Aufl., XII, 522 S., zahlr. Tab. und Abb., geb. \$ 16.-.

Nach 14 Monaten liegt bereits ein neuer, besonders umfangreicher Band der *Advances* vor [1]. Wieder sind die Themen vielseitig gewählt, beginnend mit der „Quantenumwandlung in Chloroplasten“ (*M. Calvin*). Die Bedeutung elektronischer Eigenschaften der Makrostrukturen der Chloroplasten für den Primärschritt der Photosynthese wird, teilweise an Modellsystemen, dargelegt.

In der Grundlagenforschung ist die Entwicklung neuer Arbeitsmethoden nicht weniger bedeutsam als die Mehrung der Grundkenntnisse. Zwei längere Artikel haben daher Forschungsmethoden und die mit ihnen erzielten Ergebnisse zum Gegenstand: Die „Anwendung der Spektrophotometrie auf die Untersuchung katalytischer Systeme“ (*H. P. Leftin und M. C. Hobson jr.*) und „Moderne Methoden in der Oberflächenkinetik: Flashdesorption, Feldemissionsmikroskopie und Ultrahochvakuumtechnik“ (*G. Ehrlich*). Besonders die Feldelektronen- und die noch jüngere Feldionenmikrosko-

[1] Vgl. *Angew. Chem.* 75, 740 (1963).