

E. M. Arnett zeigte durch Messung der Lösungswärmen in verschiedenen Lösungsmitteln, daß nicht nur das Energieniveau des Übergangszustandes der Solvolyse, sondern auch das des Grundzustandes vom Lösungsmittel stark beeinflusst werden kann.

R. Huisgen berichtete über eindrucksvolle kinetische Versuche, die es gestatteten, die Valenztautomerie beim Cyclooctatrien, Cyclooctatetraen, Cyclooctatetraen-epoxyd, Cyclooctatrienon und o-Chinodimethan eindeutig nachzuweisen, obwohl in einigen Fällen ein Tautomeres nur in einer Konzentration von etwa 0,01 % im Gleichgewicht vorliegt. Durch stetige Erhöhung der Konzentration sehr reaktiver Dienophile erreicht man schließlich den Punkt, an dem die unimolekulare Valenztautomerisierung geschwindigkeitsbestimmend wird. Beim Cycloheptatrien ist die Tautomerisierungsgeschwindigkeit offensichtlich wesentlich größer. Sie ließ sich bis jetzt mit Hilfe der geschilderten Methode noch nicht ganz eindeutig nachweisen.

Eine hervorragende Übersicht über den Stand der mechanistischen Deutung elektrophiler aromatischer Substitutionen gab G. Olah. Der direkte Nachweis der elektrophilen Alkyl- und Acylcarbonium-hexafluoroantimonate gelang NMR-spektroskopisch. Je nach der Elektrophilie des angreifenden Agens kann die Bildung des π -Komplexes (stark elektrophile Agentien wie Nitronium-perchlorat oder die genannten Carboniumionen) oder des σ -Komplexes (normale Bedingungen elektrophiler Kernsubstitutionen) geschwindigkeitsbestimmend sein. Hohe o-, m-, p-Selektivität bei geringer Substratspezifität kennzeichnen die π -Komplexbildung. Die von H. C. Brown entwickelte σ^+ -Beziehung erfaßt nur diejenigen Reaktionen, bei denen die Bildung des σ -Komplexes geschwindigkeitsbestimmend ist. Eine direkte Unterscheidung zwischen π -Komplex und σ -Komplex versuchte H. Zollinger durch Untersuchung der NMR-Spektren. Der α -Wasserstoff in π -Komplexen bleibt in der Ringebene und zeigt deshalb Feinstruktur, während α -H-Atome in σ -Komplexen aus der Ringebene herausgedrängt sind und nicht mehr aufgespalten werden. P. B. D. de la Mare untersuchte den Einfluß des Verdrehungswinkels in Biphenylen auf den Ort der Zweitchlorierung. G. Illuminati berichtete über eine elektrophile Seitenkettenchlorierung, die als Begleitreaktion bei der elektrophilen Kernsubstitution von Polymethylbenzolen auftritt.

Die Zusammenfassung über heterolytische Sauerstoffübertragungen von H. B. Henbest beschränkte sich im wesentlichen auf eine Diskussion des Mechanismus der Epoxymbildung mit Persäuren. Die Beeinflussung der Reaktion durch polare, sterische und Lösungsmittelleffekte sowie Versuche zur asymmetrischen Synthese stützen den stark polaren Mehrzentrenmechanismus.

Der Tag der Radikalchemie wurde durch einen Vortrag von W. A. Waters über moderne Entwicklungen der Radikalche-

mie eingeleitet; mit Hilfe eines Strömungsreaktors im Magnetfeld des ESR-Gerätes gelang es in vielen Fällen, kurzlebige Radikale direkt nachzuweisen, deren Existenz bisher lediglich auf Grund chemischer Versuche gefordert wurde. Dies wurde vor allem bei metallkatalysierten Enelektronenübertragungen untersucht, aber auch bei der Oxydation von Hydroxylaminen und Oximen oder der Reduktion von Nitroverbindungen. Über weitere Versuche in gleicher Richtung berichtete R. O. C. Norman, dem es z. B. gelang, das für die leichte Autoxydation der Äther verantwortliche α -Äthoxyäthylradikal nachzuweisen. Über ESR-Untersuchungen in den Bell-Telephone-Laboratorien, nach denen u. a. Phenylmethylen, Diphenylmethylen und Biphenylmethylen als Grundzustand ein Triplett zuzuordnen ist, berichtete R. W. Murray. Für Diphenylmethylen wird allerdings eine Struktur mit 150° Bindungswinkel gefordert, im Gegensatz zu dem älteren Vorschlag von Skell. J. I. G. Cadogan deutet die Bildung von o- und m-Acetoxy-tert.-butylbenzol aus zerfallendem o-tert.-Butyl-N-nitroso-acetanilid über 3-tert.-Butylbenzol-in. C. Rüchardt beobachtete für die Stickstoff-Freisetzung bei der Gomberg-Reaktion die zweite Reaktionsordnung in Diazoniumsalz und interpretiert dies durch Bildung von Diazoanhydriden im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, deren Zerfall die Phenylradikale liefert. Auch für den N-Nitrosoacylanilid-Zerfall wurden Diazoanhydride als Quelle der Phenylradikale wahrscheinlich gemacht. Ch. Walling zeigte, daß tert.-Butyloxyradikale in Lösung stark solvatisiert sind und die Solvathülle bei der Aufnahme eines H-Atoms von einem Kohlenwasserstoff zerstört wird. Kinetische und stereochemische Untersuchungen der Meisenheimer-Umlagerung deutete U. Schöllkopf durch primäre Bildung eines Radikalpaares, dessen Rekombination zum Trialkylhydroxylamin führt. P. S. Skell berichtete umfassend über den Nachweis verbrückter Radikale bei radikalischen Substitutionen und Additionen mit Hilfe des kinetischen und stereochemischen Kriteriums. Verbrückte Radikale mit Cl, Br, J oder S als verbrückenden Atomen waren nachweisbar; Elemente der ersten Periode scheinen keine verbrückten Radikale bilden zu können.

R. N. Haszeldine fand einen neuen, sehr variationsfähigen Weg zur Erzeugung von Carbenen in der Gasphase durch thermische α -Eliminierung von XSiF_3 bei $120\text{--}140^\circ\text{C}$:

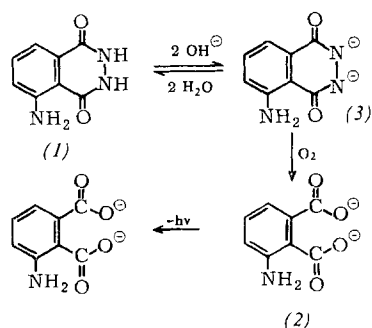


Aus Trichlormethyl-trichlorsilan erzeugtes CCl_2 addiert sich auch in verdünnter Gasphase stereospezifisch an die isomeren Butene.

R. F. Hudson schlug für die Perkow-Reaktion der Trialkylphosphite eine primäre Carbonyladdition mit anschließender Protonierung oder Umlagerung zum Enolphosphat vor. [VB 852]

RUNDSCHAU

Den molekularen Mechanismus der Chemolumineszenz von Luminol untersuchten E. H. White, O. Zafriou, H. H. Kägi, J. H. M. Hill und M. M. Bursey. Luminol (1), eine der

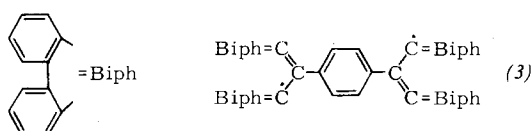
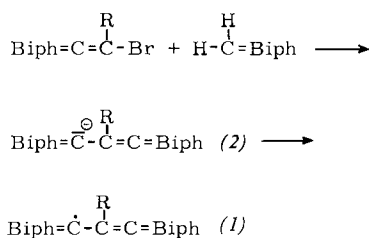


stärksten chemolumineszierenden Substanzen, emittiert sichtbares Licht, wenn es in alkalischer Lösung mit Sauerstoff oxydiert wird. Die Licht (Energie: $50\text{--}80 \text{ kcal/Mol}$) emittierende Verbindung ist das Aminophthalat-Ion im angeregten Singlettzustand (2), das aus dem Dianion (3) durch Reaktion mit Sauerstoff entsteht. / J. Amer. chem. Soc. 86, 940, 941 (1964) / -Sch. [Rd 47]

Den Helixgehalt von Polypeptiden kann man nach M. Nagasawa und A. Holtzer durch potentiometrische Titration bestimmen und damit Ergebnisse, die mit Hilfe der optischen Rotationsdispersion erhalten wurden, unabhängig nachprüfen. Es konnte bewiesen werden, daß der Parameter b_0 der optischen Rotationsdispersionskurve tatsächlich ein Maß des Helixgehaltes ist. Der ladungsunabhängige Teil der Änderung der Freien Energie pro Aminosäurerest beim Über-

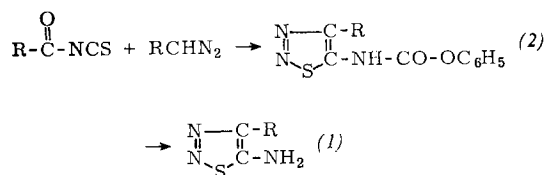
gang von der Helixform zum statistischen Knäuel variiert zwischen 320 cal in Wasser und 120 cal in konzentrierten NaCl-Lösungen. / J. Amer. chem. Soc. 86, 538 (1964) / -Sch. [Rd 54]

Stabile 2-Aryl-bis-biphenyl-allyl-Radikale (1) stellten R. Kuhn und F. A. Neugebauer her. Fluoren reagiert in Dimethylformamid bei Gegenwart von KOCH₃ nucleophil mit Biphenylvinylbromiden (R = z.B. C₆H₅). Unter HBr-Abspaltung bilden sich direkt die Anionen (2) acider Propene, die mit K₃[Fe(CN)₆] in die Radikale übergeführt werden. Analog wurde das Diradikal (3) erhalten. Die Radikale sind gegenüber Hydrochinon, Ascorbinsäure und Na₂SO₃ stabil. Diese



Stabilität ist durch den starken Elektronenzug des Fluorens bedingt, der noch durch Arylsubstitution verstärkt wird. Die Radikale liegen auch im Festzustand bis 77 °K als Monomere vor, wie durch magnetische Messungen bewiesen wurde. / Mh. Chem. 95, 3 (1964) / -Re. [Rd 941]

5-Amino-1.1.3-thiadiazole (1) aus Acylsenfölen und Diazoalkanen gewannen J. Goerdeler und G. Gnad durch schonende Entacylierung der Phenoxycarbonylamine (2) mit schwachen Basen in wässrigem Aceton. Andere Acylreste lassen sich nicht ohne Ringveränderung entfernen. Der Grundkörper (1) mit R = H (Fp = 152 °C) entsteht aus Formylthioisocyanat und Diazomethan. Andere Diazoalkane geben in 4-Stellung substituiertes (1), so Diazoäthan das 4-Methyl- (Fp = 102 °C)



und Diazoessigester das 4-Äthoxycarbonyl-5-amino-1.2.3-thiadiazol (Fp = 126 °C). Die Aminogruppe kann sulfoniert, acyliert, nitrosiert und diaziiert werden. Über diaziierte Produkte wurden einige in 5-Stellung substituierte 1.2.3-Thiadiazole erhalten. / Tetrahedron Letters 1964, 795 / -W. [Rd 997]

Schwefelsäureisocyanate und Dimethylsulfoxyd reagieren nach R. Appel und H. Rittersbacher unter Abspaltung von CO₂ zu Sulfuryl-dimethylsulfimin. Aminoxyde bilden mit Sulfuryl-diisocyanat Addukte, die chemisch in ihre Komponenten zerlegbar sind. Unter schonenden Bedingungen unterhalb 0 °C kann bei der Reaktion von Schwefelsäureisocyanaten und Dimethylsulfoxyd ein farbloses Öl isoliert werden, das sich oberhalb von 0 °C explosionsartig zersetzt.



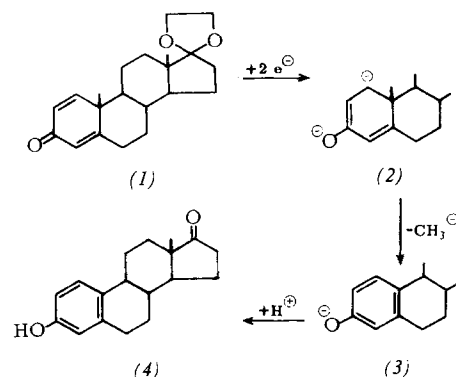
Sulfuryl-bis-dimethylsulfimin (1) (Fp = 177 °C) entsteht mit 54-proz. Ausbeute aus Sulfuryl-diisocyanat und Dimethylsulfoxyd unter CO₂- und Wärmeentwicklung bei 20 °C. Aus

Chlorsulfonylisocyanat und Dimethylsulfoxyd entsteht mit 75-proz. Ausbeute nach Hydrolyse Dimethylsulfiminschwefelsäure (Fp = 171 °C). Das Pyridin-N-oxyl-Addukt mit Sulfuryl-diisocyanat schmilzt bei 138–139 °C, das Trimethylamin-N-oxyl-Addukt bei 68 °C. Wasser zersetzt die Addukte, z.T. unter Flammerscheinungen, zu Sulfamid, CO₂ und N-Oxyd. / Chem. Ber. 97, 852 (1964) / -W. [Rd 996]

Die Kernresonanzspektren neuer bleiorganischer Verbindungen, Trimethylcyclopentadienylplumban, Dimethyldicyclopentadienylplumban und Triäthylcyclopentadienylplumban, maßen H. P. Fritz und K.-E. Schwarzhan. Die Verbindungen wurden aus Methyl- bzw. Äthylchlorplumbanen und Natriumcyclopentadienyl in absolutem Benzol unter Stickstoff hergestellt. Schon die (gelben bis gelbbraunen) Lösungen sind auch unter Stickstoff sehr unbeständig. Nur Trimethylcyclopentadienylplumban konnte aus absolutem Diäthyläther unter 0 °C als gelber kristalliner Festkörper erhalten werden, der sich oberhalb +10 °C unter Abscheidung eines Bleispiegels zersetzt. Die Kernresonanzspektren der Methylverbindungen zeigen für Cyclopentadienyl- und Methylprotonen nur ein scharfes, von zwei Satelliten begleitetes Signal, wie das auch bei anderen, als lokalisiert σ -gebunden angenommenen Cyclopentadienyl-Liganden der Fall ist. / J. organometall. Chem. 1, 297 (1964) / -Hz. [Rd 940]

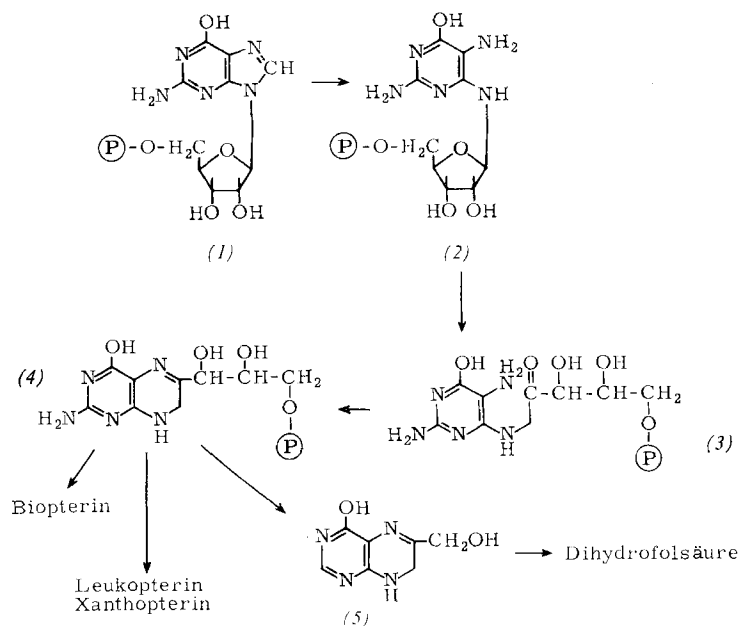
Das Enzym, das Stearinsäure in Ölsäure umwandelt, ist stereospezifisch; es entfernt nur das D-Wasserstoffatom des C-9 von Stearinsäure, wie G. J. Schroepfer jr. mitteilte. Damit wurde zum ersten Male die Stereospezifität eines enzymatischen Prozesses nachgewiesen, bei dem eine isolierte Doppelbindung in eine acyclische Verbindung eingeführt wird. Das Enzym kann nicht nur zwischen den D- und L-Wasserstoffatomen in einer Methylenkette unterscheiden, es zeigt auch eine Positionsspezifität, indem es die Doppelbindung nur zwischen C-9 und C-10 der Stearinsäure einführt, und eine geometrische Spezifität, weil nur das cis-Olefin Ölsäure entsteht. Der Autor synthetisierte 9-D- und 9-L-³H-Stearinsäuren und fand nach der Umwandlung dieser Säuren in Ölsäure durch wachsende Kulturen von *Corynebacterium diphtheriae*, daß das Tritium aus der 9-D-³H-Stearinsäure verlorengeht, während aus 9-L-³H-Stearinsäure kaum Tritium abgespalten wird. / Chem. Engng. News 42, Nr. 4, S. 44 (1964) / -Sch. [Rd 39]

Östron durch reduktive Aromatisierung synthetisierten H. L. Dryden jr., G. M. Webber und J. J. Wieczorek. Bei dieser neuartigen Reaktion wird ein Steroid-Dienon, z.B. das Ketal (1), in einem Äther in Gegenwart eines Radikal-Anions, das aus Lithium und einem aromatischen Kohlenwasserstoff gebildet wird, und einem sauren Kohlenwasserstoff zur Aufnahme des gebildeten Methylolithiums, in etwa 70 % Ausbeute bei nur 35 °C in Östron (4) umgewandelt. Wahrscheinlich entsteht nach Aufnahme von zwei Elektronen das Dianion



(2), das sich durch Abgabe des angularen Methyls zum aromatischen Phenoxyl (3) stabilisiert. Eine Spaltung der (C-9)-(C-10)-Bindung konnte nicht nachgewiesen werden. / J. Amer. chem. Soc. 86, 742 (1964) / -Sch. [Rd 48]

Die Biosynthese der Folsäure in *E. coli* beginnt mit einem Guanosinphosphat. Dieses Ergebnis von *J. J. Reynolds* und *G. M. Brown* stimmt mit den Anschauungen von *Weygand* [1] über die Biosynthese der Pteridine überein. Aus einem phosphorhaltigen Guanosin-Derivat, GMP (1) (oder auch GDP oder GTP), wird das Kohlenstoffatom C-8 herausgelöst; es entsteht das Pyrimidin (2). Der Acceptor für das C₁-Bruchstück scheint nicht Tetrahydrofolsäure zu sein. Eine Amadori-Umlagerung des Riboserestes in (2) führt zu (3). Durch Ringschluß entsteht die Trihydroxy-propyldihydropteridin-Verbindung (4), aus der ein C₂-Fragment von einer noch hypothetischen Aldolase abgespalten wird. Das Dihydropteridin-Derivat (5) geht in Folsäure über [2]. Die Verbindung (4) könnte durch Reduktion nach Dephosphorylierung Biopterin geben, und durch Eliminierung der ganzen Seitenkette Leukopterin und Xanthopterin. Diese Ergebnisse



wurden mit Hilfe radioaktiver Substrate gewonnen. / *J. biol. Chemistry* 239, 317 (1964) / -Sch. [Rd 93]

Ein spezifischer Mechanismus in der Retina verestert Vitamin A mit Fettsäuren, wie *S. Futterman* und *J. S. Andrews* fanden. Bei der Lichtadaptation der Retina wird Retinen (Vitamin-A-Aldehyd) mit TPNH zu Vitamin A reduziert und dann hauptsächlich mit Palmitin-, Stearin- und Ölsäure verestert. Nur diese drei Fettsäuren werden verwendet, obgleich Docosahexaen-(C₂₂) und Arachidonsäure (C₂₀) Hauptbestandteile der Retina-Lipide sind. Da ein Retinahomogenat weiterhin die gleichen Vitamin-A-Ester synthetisiert, ist es möglich, daß ein spezifischer Acyldonor für die Synthese notwendig ist. Die Zusammensetzung der Vitamin-A-Ester in der Retina von Rind, Schaf, Kaninchen, Katze, Frosch und Forelle variiert kaum, der Veresterungsmechanismus scheint demnach bei allen Tierklassen ähnlich zu sein. / *J. biol. Chemistry* 239, 81 (1964) / -Sch. [Rd 53]

Trans-2-Dodecenal als Bestandteil des Abwehrsekretes des Tausendfüßlers *Rhinocricus insulatus* fanden *J. W. Wheeler*, *J. Meinwald*, *J. J. Hurst* und *T. Eisner* neben 2-Methyl-1,4-chinon. Während der Aldehyd bisher nur im Pflanzenreich (Citrus-, Ingwer- und Karotten-Familien) gefunden wurde, ist das Chinon als Abwehrstoff mehrerer Tausendfüßler-Arten sowie anderer Arthropoden bekannt. Der Aldehyd wurde durch Chromatographie an Al₂O₃ und Eluieren mit Pentan als erste Substanz gewonnen, das nachfolgende Chinon (Fp = 69–70 °C) wurde durch Sublimation (25 °C/10 Torr) gereinigt. Der Aldehyd wurde durch Vergleich mit einem synthetischen Präparat und durch sein Semicarbazon vom Fp = 159–160 °C identifiziert. Aldehyd und Chinon sind im Verhältnis 2,5:1 im Abwehrsekret enthalten, welches gegen aggressive Ameisen und andere Feinde schützen soll. / *Science* (Washington) 144, 540 (1964) / -De. [Rd 55]

[1] *F. Weygand*, *H. Simon*, *G. Dahms*, *M. Waldschmidt*, *H. J. Schliep* u. *H. Wacker*, *Angew. Chem.* 73, 402 (1961).

[2] *T. Shirty* u. *M. N. Disraeli*, *Biochim. biophysica Acta* 52, 467 (1961).

LITERATUR

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Begonnen von *R. J. Meyer*, fortgeführt von *E. H. Erich Pietsch*. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.

System-Nr. 3: Sauerstoff. Lieferung 5 (Systeme. Gewöhnliches Wasser bis Chemisches Verhalten ohne Elektrochemisches Verhalten), 1963, IV, XVIII, 548 Seiten mit 104 Abb. Ganzleinen DM 410.-. Bearbeitet von *Krista von Baczko*, *Anna Bohné-Neuber*, *Erna Brennecke*, *P. Koch*, *H. K. Kugler*, *Gertrud Pietsch-Wilcke*.

Die bisher erschienenen Lieferungen 1 (1943. Geschichtliches), 2 (1951. Vorkommen, Technologie), 3 (1958. Elementarer Sauerstoff) und 4 (1960. Luft, Aktiver Sauerstoff und Ozon) behandelten auf 1184 Seiten mit 208 Figuren (Gesamtpreis DM 722.-) das Element Sauerstoff O₂ (einschließlich des atomaren Sauerstoffs O und des Ozons O₃) und entsprechen damit dem sonst üblichen Teil A der „Gmelin“-Einteilung. — Mit der vorliegenden Lieferung 5 beginnt der üblicherweise mit B bezeichnete Teil (Verbindungen des Sauerstoffs). Gemäß dem „Gmelin-Prinzip der letzten Stelle“ beschränkt sich dieser Teil B auf die Verbindungen mit Wasserstoff, also das Wasser und das Wasserstoffperoxid. Die Lieferung 5 ist speziell dem „gewöhnlichen“ (natürlichen) Wasser gewidmet, wobei das elektrochemische Verhalten ausgeklammert wird, mit dem die noch in Arbeit befindliche Lieferung 6 beginnen soll. Weitere Lieferungen werden die übrigen 18 Formen des

„leichten“ und „schweren“ Wassers (mit den Wasserstoff-Isotopen ¹H, ²H, ³H und den Sauerstoff-Isotopen ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O) und die des „leichten“ und „schweren“ Wasserstoffperoxids abzuhandeln haben.

Im einzelnen geht die Lieferung 5 nach einleitenden Bemerkungen (7 S.) über die Systeme O₂/Edelgase, O₂/H₂ und O₂/H₂O auf die Reindarstellung (16 S.) und die Eigenschaften (525 S.) des gewöhnlichen Wassers ein, wobei letztere — etwas willkürlich — in 10 Kapitel unterschiedlichen Gewichts unterteilt werden: Thermodynamik (6 S.), System H₂O (34 S.), besondere Formen (1 S.), Verdampfung und Kondensation (33 S.), physikalische Eigenschaften (323 S.), chemisches Verhalten (37 S.), Verhalten als Lösungsmittel (62 S.), Verhalten gegen Strahlung (15 S.), Verhalten gegen Schall (6 S.), Stofftransport durch Wasserdampf (8 S.).

Die kurzen Angaben über die Systeme des Sauerstoffs mit Edelgasen, mit Wasserstoff und mit Wasser interessieren besonders im Hinblick auf Stabilität und Existenz etwaiger Verbindungen (z.B. Sauerstoffhydrat).

Da über die technische Aufbereitung und Reinigung des Wassers bereits in der 2. Lieferung berichtet wurde, und da die Synthese des Wassers aus den Elementen keine präparative Bedeutung besitzt, beschränkt sich das Kapitel Reindarstellung auf die Herstellung und Reinheitsprüfung von destilliertem Wasser für Laboratoriumszwecke, wobei die Reinheitsforderungen ganz verschieden sind, je nachdem, ob es sich etwa um Leitfähigkeitswasser für konduktometrische, um pH-reines Wasser für titrimetrische, um metall-freies Wasser