

anderer Seite vorgeschlagenen Modells [1] deuten, während sich alle Vorhersagen des 3. Modells in den UV- und IR-Spektren bestätigt fanden. Experimentell ergab sich ein Acceptoreffekt des Phosphors, der in den Salzen denjenigen einer CN-Gruppe überschreitet und in den Phosphinen, Oxyden und Sulfiden fast erreicht. Erhöhung der Elektronendichte am Phosphor (Ersatz von C_6H_5 durch CH_3 , Solvataion der Phosphoniumgruppe; Vergleich von Phosphinen, Oxyden, Sulfiden mit Oniumsalzen) drängt den Acceptor-effekt zurück. Dies zeigt sich in den IR-Spektren der Oxyde und Sulfide auch für den $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Anteil der $P=O$ - und $P=S$ -Bindung: Frequenz und Intensität der PO^- - und PS^- -Valenzschwingungen sinken, wie von Modell 3 gefordert, mit zunehmender Größe des auf den Phosphor ausgeübten Donatoreffekts.

Bei unsubstituierten Phenylresten tritt ein derartiger Acceptor-effekt nicht mehr eindeutig in Erscheinung, jedoch hat möglicherweise die geringe Beteiligung des Phosphor-3p-Orbitals an den aromatischen π -Bindungssystemen des Triphenylphosphins seine Ursache darin, daß 3p- und 3d-Orbitalbeteiligung einander entgegenwirken. Da starke Elektronendonatoren die 3d-Orbitalbeteiligung deutlich werden ließen, erschien es umgekehrt möglich, daß sich durch Einführung starker Acceptor-substituenten die 3p-Orbitalbeteiligung sichtbar machen ließe. Hierfür sprechen in der Tat die Eigenschaften der Phosphine $(C_6H_5)_2P-C_6H_4-A(p)$, mit A = NO_2 , CN, CHO, $COOCH_3$, COOH, $CON(CH_3)_2$, $CONH_2$. [VB 917]

Neue Spaltungsreaktionen von Methylendiamin-Derivaten und α -Dialkylamino-äthern

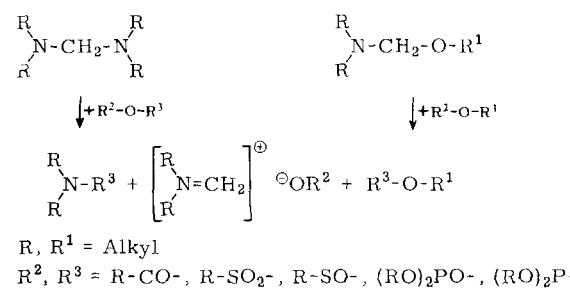
H. Böhme, Marburg/Lahn

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg,
am 19. Februar 1965 in Tübingen

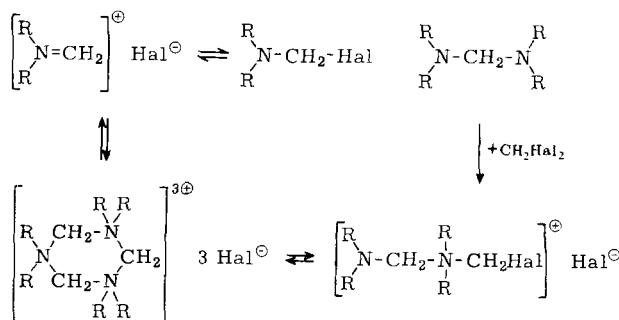
In Analogie zur Bildung α -halogenierter Amine durch Spaltung von Aminalen mit Säurehalogeniden erhält man aus N.N.N'.N'-Tetraalkylmethylenediaminen mit Sulfonsäure-anhydriden Dialkylmethylenimonium-sulfonate neben Sulfonsäure-dialkylamiden. Tetraäthyl-pyrophosphat liefert mit Ainalen oder α -Dialkylamino-äthern entsprechend Carbimoniumsalze der Diäthylphosphorsäure neben Phosphorsäure-esteramid bzw. -triester. Die mit Tetraäthyl-pyrophosphit gebildeten Carbimoniumsalze der Diäthylphosphorig-

[1] H. Goetz, Angew. Chem. 75, 675 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 552 (1963).

säure unterliegen einer Michaelis-Arbusow-Umlagerung, so daß Dialkylaminomethylphosphonsäure-ester isoliert werden. Verwendet man gemischte Anhydride zur Spaltung, so entsteht jeweils das Imoniumsalz der stärkeren am Anhydrid beteiligten Säure neben dem Amid oder Ester der schwächeren Säure.



Bei der Umsetzung zwischen Acetyl-nitrat und Ainalen erhält man hingegen Dialkylnitramine neben Acetoxymethyl-dialkylaminen, die auch durch Ainalspaltung mit Carbonsäure-anhydriden zugänglich sind. Verwendet man hierbei Essigsäure-ameisensäure-anhydrid, so geht das primär gebildete α -Formyloxymethyl-dialkylamin bereits bei -20°C unter Decarboxylierung in Methyldialkylamin über.



Aus Carbimonium-halogeniden, die meist als α -halogenierte Amine formuliert werden, entstehen beim Erhitzen oder beim Umkristallisieren aus aprotischen, polaren Lösungsmitteln Dimere oder Trimere, wie sie sich auch bei der Umsetzung von Methylendiamin-Derivaten mit Methylenhalogeniden bilden. Zum Unterschied von den Monomeren fehlt den Di- und Trimeren im IR-Spektrum die Bande der C=N-Doppelbindung bei $5,95 \mu$. [VB 916]

RUNDSCHAU

Die Existenz zweier isomerer Cyclohexylthiole wies Y. Takeoka durch Infrarotspektren nach. Die Isomerie ist bedingt durch einmal axiale, einmal äquatoriale Stellung des Substituenten am Cyclohexansessel. Im flüssigen Zustand und zwischen Schmelzpunkt (-18°C) und Umwandlungstemperatur (-87°C) existieren beide Formen nebeneinander; unterhalb -87°C liegt nur noch die stabile äquatoriale Form vor. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Formen beträgt 0,78 kcal/Mol in verdünnter Schwefelkohlenstofflösung, 0,80 kcal/Mol in der reinen Flüssigkeit und 0,58 kcal/Mol im Festkörper zwischen -87°C und -18°C . / J. molecular Spectroscopy 15, 29 (1965) / -Hz. [Rd 280]

Die CN-Bindung zwischen aromatischem Kern und Nitroso-gruppe im p-Nitrosodimethylanilin hat teilweise Doppel-bindungscharakter und ist deshalb in ihrer Rotation behindert. D. D. MacNicol, R. Wallace und J. C. D. Brand bestimmten die Aktivierungsgrößen für diese Rotation zu $\Delta H^* = 11,2 \pm 1,1 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S^* = -3,0 \pm 5 \text{ cal}/$

grad·Mol. Zur Bestimmung dieser Größen wurde die Temperaturabhängigkeit des Kernresonanzspektrums der aromatischen Protonen herangezogen. (Die Rotation um die CN-Bindung zwischen Kern und Dimethylaminogruppe hat keinen Einfluß auf das Spektrum). Die so bestimmte Aktivierungsenthalpie läßt sich gut mit der Lage der zugehörigen Torsionsschwingung im fernen Infrarot (166 cm^{-1}) vereinbaren. / Trans. Faraday Soc. 61, 1 (1965) / -Hz. [Rd 279]

Die Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller mit Krypton und Xenon als Adsorbaten an aufgedampften Nickel-filmen führt manchmal zu falschen Ergebnissen. Nach einer Chemisorption (z. B. von Sauerstoff oder Äthylen) findet man andere Werte. K. C. Campbell und D. T. Duthie machen wahrscheinlich, daß sich dieser Effekt nicht durch Zusammensintern des Metalls durch die freiwerdende Chemisorptions-energie erklären läßt; stattdessen schließen sie aus der Verschiedenheit der scheinbaren relativen Oberflächenänderungen nach Chemisorption verschiedener Gase, daß die Polari-

sation der Edelgasatome durch die Metalloberfläche verstärkt wird, wenn diese Oberfläche schon teilweise mit anderen Adsorbaten belegt ist. Diese Polarisation führt zu einer Veränderung des effektiven Querschnitts eines Kr- oder Xe-Atoms. Hieraus ist zu folgern, daß die BET-Messung von Festkörperoberflächen mit schweren Edelgasen in solchen Fällen problematisch ist. / Trans. Faraday Soc. 61, 558 (1965) / -Hz.

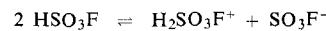
[Rd 278]

Die Normalpotentiale im Gold/Chloroauratsystem, und zwar von $\text{Au}/\text{AuCl}_2^-$, $\text{Au}/\text{AuCl}_4^-$ und $\text{AuCl}_2/\text{AuCl}_4$, ermittelten *J. Pouradier, M. C. Gadet* und *H. Chateau*. Abweichend von früheren Befunden wurde festgestellt, daß das Potential einer in eine Chloroaurat(II)-Lösung eintauchenden Goldelektrode nicht durch die Konzentration an Chloroaurat(III) bestimmt wird, sondern durch das in geringer Konzentration stets vorhandene Chloroaurat(I). Unter Berücksichtigung dieses Befundes und mit Anzeigeelektroden aus Gold und Platin wurden folgende Normalpotentiale gefunden: $\text{Au}/\text{AuCl}_2^- = 1,148 \text{ V}$; $\text{Au}/\text{AuCl}_4^- = 0,995 \text{ V}$; $\text{AuCl}_2^-/\text{AuCl}_4^- = 0,921 \text{ V}$. Dabei wurden Diffusionspotentiale und Aktivitätskoeffizienten, soweit möglich, berücksichtigt. In Gegenwart von metallischem Gold sind die Aktivitäten von Chloroaurat(I) und Chloroaurat(III) durch folgende Beziehung verknüpft:

$$\log \frac{[\text{AuCl}_4^-][\text{Cl}^-]^2}{[\text{AuCl}_2^-]^3} = 7,68.$$

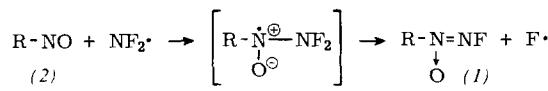
J. de Chimie physique 62, 203 (1965) / -Hz. [Rd 281]

Fluoroschwefelsäure als Säure-Base-System untersuchten J. A. Barr, R. J. Gillespie und R. C. Thompson. Sie fanden, daß wasserfreie Fluoroschwefelsäure, $F_p = -89^\circ\text{C}$, $K_p = 162,7^\circ\text{C}$, der Autoprotoplyse unterliegt:

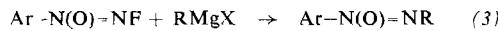


Als Basen in diesem System werden Substanzen definiert, welche die SO_3F^- -Ionenkonzentration erhöhen, z. B. Alkalien und Erdalkali-fluorosulfate. Säuren sind demnach Substanzen, die die Zahl der $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$ -Ionen vergrößern. / Inorg. Chem. 3, 1149 (1964) / -La. [Rd 243]

Synthesen und Eigenschaften von N'-Fluorimid-N-oxiden, R-N(O)=NF, (1), beschreiben *T. E. Stevens* und *J. P. Freeman*. Monomere C-Nitroso-Verbindungen (2) absorbieren in inertien Lösungsmitteln (z. B. Chlorbenzol, CCl_4 , CH_2Cl_2) bei $0\text{--}20^\circ\text{C}$ (in einigen Fällen $60\text{--}80^\circ\text{C}$) und bei erniedrigtem Druck Tetrafluorhydrazin (N_2F_4) unter Bildung von (1). Ebenso führt die Umsetzung von (2) in Pyridin/ CH_2Cl_2 mit gasförmigem, durch N_2 verdünntem Difluoramin (HNF_2) mit $23\text{--}90\%$ Ausbeute zu (1). Trifluornitrosomethan (CF_3NO) und N_2F_4 bilden in thermisch oder durch Licht aktivierter Reaktion ebenfalls (1), $\text{R} = \text{CF}_3$ [1].



Ein radikalischer Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich. SiF_4 und Fluorosilicate entstehen als Nebenprodukte; jedoch ist ein ionischer (NF_2^-) oder Nitren-Mechanismus ($:\text{NF}_2$) nicht sicher auszuschließen. – Beispiele: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $K_p = 78^\circ\text{C}/4$ Torr (Ausbeute 53%); $\text{R} = \text{tert.Butyl}$, $K_p = 56^\circ\text{C}/64$ Torr (33%); $\text{R} = \text{Benzyl}$, $K_p = 70^\circ\text{C}/0,1$ Torr (60%); $\text{R} = \text{Cyclohexyl}$, $K_p = 70^\circ\text{C}/0,1$ Torr (90%). Aromatische Derivate sind beständig gegen siedenden Eisessig, $\text{D}^3\text{äthylamin}$, konz. HCl , $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$, kalte konz. H_2SO_4 und $\text{BF}_3\text{-Ätherat}$; in konz. H_2SO_4 zersetzen sie sich bei 70°C in NO , N_2O , N_2 , SiF_4 . Aliphatische Derivate sind weniger stabil. Bei aromatischen Derivaten führt katalytische Hydrierung (Pt) z. B. bei $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ zu Anilinen, Reduktion mit Sn/HCl zu aromatischen Hydrazinen. Azoxyverbindungen (3) entstehen aus

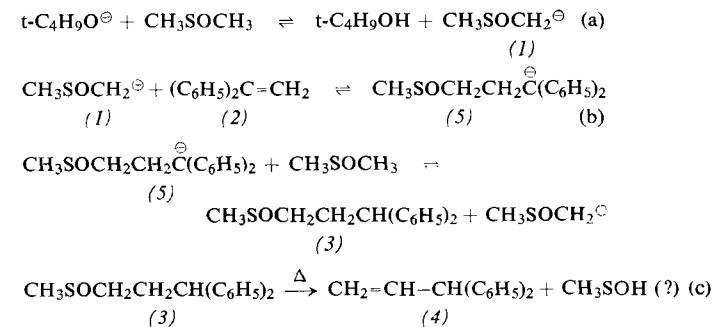


[1] J. W. Frazer et al., J. inorg. nuclear Chem. 24, 45 (1962).

(1) und Grignard-Reagens bei 0°C in Äther oder Tetrahydrofuran; sie sind allerdings einfacher aus Organonitrosotyrosylaten, R-N(O)=N-OTos mit RMgX zu erhalten [2]. / J. org. Chemistry 29, 2279 (1964) / -Bi. [Rd 218]

Symmetrisch substituierte Azobenzole aus substituierten aromatischen Aminen erhielten O. H. Wheeler und D. Gonzales. Man kocht 0,01 Mol Amin mit 0,06 Mol MnO₂ (trocken, aktiv) in 50 ml Benzol 6 Std. unter Rückfluß an einem Wasserabscheider und filtriert heiß. Die Ausbeuten an Azobenzolen betragen über 90 %, z. B. aus Anilin, p-Fluor-, p-Chlor-, p-Brom-, p-Jodanilin, p-Anisidin, p-Biphenylamin, m-Chlor-, o-Fluor-, o-Jod-, o-Äthyl-, 3,5-Dichlor-, 2,6-Dimethoxyanilin oder 2-Aminopyridin. Die Oxydation verläuft als bimolekulare Reaktion an aktiven Zentren der MnO₂-Oberfläche; ein Gemisch zweier verschieden substituierter Aniline ergibt lediglich die einfachen Azoverbindungen und kein „gemischtes“ Azoderivat. Nitraniline sowie Aminobenzoësäuren werden von MnO₂ nicht angegriffen, da diese offenbar bevorzugt mit der Nitro- bzw. Carboxylgruppe an der MnO₂-Oberfläche absorbieren sind; falls aber eine solche Gruppe sterisch gehindert ist, kann in geringer Ausbeute die Azoverbindung entstehen, z. B. aus 3,5-Dichlor-4-nitranilin 10 %, 3,3'-5,5'-Tetrachlor-4,4'-dinitroazobenzol. Auch polycyclische aromatische Amine, z. B. 1-Aminoanthracen, reagieren nicht, da sie (vermutlich unter Oxydation zu Chinonen) polymerisieren. / Tetrahedron 20, 189 (1964) / -Bi. [Rd 223]

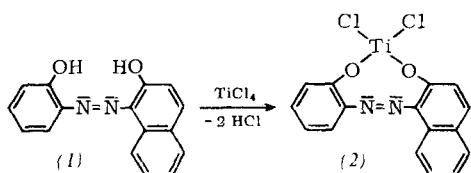
Die basenkatalysierte Addition von Dimethylsulfoxid an Olefine sowie die Pyrolyse der hierbei gebildeten Sulfoxide zu Olefinen mit längeren Ketten untersuchten C. Walling und L. Bollyky. Das nach (a) z. B. aus K-tert. Butylat oder NaH und Dimethylsulfoxid entstehende Anion (1) lässt sich bei 25 °C rasch und quantitativ an aryl-konjugierte Olefine, z. B. 1,1-Diphenyläthylen (2), addieren, wobei sich gemäß (b) Sulfoxide bilden (hier (3) vom Fp = 70–71 °C). Diese zerfallen bei 150–200 °C und unter vermindertem Druck in ein Olefin (hier 3,3-Diphenylpropen (4), Gesamtausbeute 96 %) und (wahrscheinlich) Methansulfensäure, die sich offenbar uneinheitlich weiterersetzt (Gl. c). – Man löst 1 Mol NaH in 400 ml Dimethylsulfoxid, fügt 1 Äquivalent Olefin zu, zerstellt mit Wasser, extrahiert mit Äther, dampft ein und unterwirft den Rohrückstand der Pyrolysedestillation.



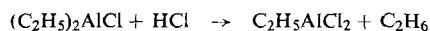
In gleicher Weise liefert Styrol bei 25 °C Allylbenzol (88 % Ausbeute); Allylbenzol gibt (infolge seiner Isomerisierung zu 1-Phenylpropen im alkalischen Medium) 2-Methyl-3-phenylpropen (92 %). — Mit einfachen aliphatischen Olefinen, z. B. Cyclohexen, gelingt die Additionsreaktion (b) nicht. Dagegen gestatten Olefine, die resonanzstabilisierte Carbanionen wie (5) zu bilden vermögen, die Synthese von 3-Arylpropylsulfoxiden und 3-Arylpropenen. / J. org. Chemistry 29, 2699 (1964) / -Bi. [Rd 222]

Neuartige, chelathaltige Katalysatorsysteme zur Äthylen-Polymerisation bei 60 °C und niedrigen Drucken fand *K. J. Taylor*. Wenn z. B. α -Hydroxybenzolazo- β -naphthol (1) in absolutem Toluol mit $TiCl_4$ bei 20 °C umgesetzt wird, erhält man

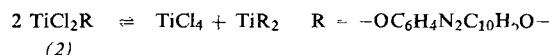
[2] T. E. Stevens, J. org. Chemistry 29, 311 (1964).



eine dunkle, undurchsichtige Lösung des Chelats (2). Anschließend zugesetztes $(C_2H_5)_2AlCl$ bindet die HCl , und das

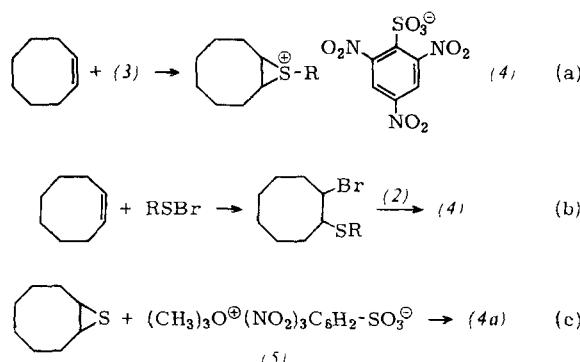
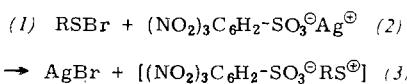


entstehende $C_2H_5AlCl_2$ fungiert als Cokatalysator bei der Polymerisation. Daß das Chelat (2) Teil des Katalysators ist und nicht etwa ein Ziegler-Katalysator die Polymerisation bewirkt, der sich aus dem nach



entstandenen $TiCl_4$ und $(C_2H_5)_2AlCl$ bilden könnte, wird u.a. durch die vollständige Löslichkeit des Katalysatorsystems und die unterschiedliche katalytische Aktivität mit wechselndem R bewiesen. Weitere Beispiele für R: Bis-o-hydroxybenzolazomethin und 3-Chlor-6-hydroxy-2-methylbenzolazo-β-naphthol. / Polymer 5, 207 (1964) / -Hl. [Rd 225]

Stabile Episulfoniumsalze in der Cyclooctanreihe konnten D.J. Pettitt und G.K. Helmkamp isolieren. Alkansulfenylbromide (1) in Nitromethan reagieren mit Silber-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat (2) in Dichlormethan bei -25 bis $0^\circ C$ zu den unbeständigen, schwierig zu isolierenden Alkansulfenyl-2,4,6-trinitrobenzolsulfonaten (3). Diese lassen sich in Lösung (nachdem man vom $AgBr$ abfiltriert hat) mit Cycloocten in Ausbeuten von 60 – 70% zu den Cycloocten-S-alkylepisulfoniumsalzen (4) umsetzen, die aus warmem Nitromethan/Äther oder Aceton/Äther umkristallisiert werden können. Die Salze (4) erhält man in reiner Form und mit hohen Ausbeuten auch nach (b) und durch direkte Alkylierung von Episulfiden. So wurde beispielsweise (4a) aus Cycloocten-episulfid und Trimethyloxonium-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat (5) dargestellt (Gl. c) [1].



- (4a): R = CH_3 , Fp = 122 – $123^\circ C$
- (4b): R = C_2H_5 , Fp = 123 – $124^\circ C$
- (4c): R = $n-C_3H_7$, Fp = 116 – $117^\circ C$
- (4d): R = $n-C_4H_9$, Fp = 104 – $105^\circ C$

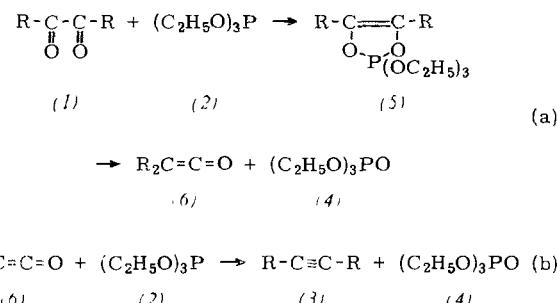
Das Salz (5) (Zers.-P. 115 – $120^\circ C$) ist leicht zugänglich durch Umsetzung von 2,4,6-Trinitrobenzolsulfosäure mit Diazomethan in Dimethyläther bei $-35^\circ C$ [1].

Die Ringspannung in den Salzen (4) zeigt sich u.a. in ihrer Reaktion mit $NaJ/$ Acetonitril: im Gegensatz zu ungespann-

[1] D.J. Pettitt u. G.K. Helmkamp, J. org. Chemistry 28, 2932 (1963).

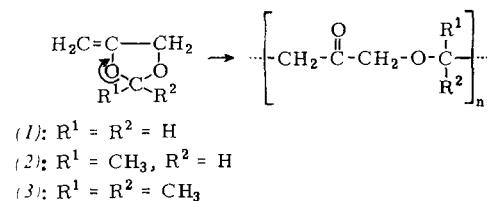
ten Sulfoniumsalzen, die beständige Jodide bilden können, tritt unter quantitativer Jodausscheidung Spaltung in Cycloocten und Alkydisulfid (Molverhältnis 2:1) ein. / J. org. Chemistry 29, 2702 (1964) / -Bi. [Rd 224]

Diaryl- und alkyl-aryl-substituierte Acetylene lassen sich durch Desoxydation von 1,2-Diketonen mit Triäthylphosphit darstellen, wie T. Mukaiyama, H. Nambu und T. Kumamoto fanden. Durch Erhitzen von 1 Mol Benzil (1), $R = C_6H_5$, mit 2 Mol Triäthylphosphit (2) (2,5 Std. auf $215^\circ C$ ohne Lösungsmittel unter N_2) entstanden Diphenylacetylen (3) in 60-proz. Ausbeute und Triäthylphosphat (4) (88%), als Nebenprodukt dimeres Diphenylketen (24%).



Die Ausbeute an Acetylenen ließ sich, ebenso bei den folgenden Beispielen, dadurch erheblich steigern, daß man die aus äquimolaren Mengen vor (1) und (2) exotherm gebildeten Addukte (5) in Gegenwart überschüssigen Triäthylphosphits [5 Mol auf 1 Mol (5)] erhitzte (4–7 Std. im geschlossenen Rohr auf $215^\circ C$ unter N_2). Beispiele: Diphenylacetylen, $K_p = 113$ – $115^\circ C/2$ Torr; (81 % Ausbeute); $R = C_6H_4Cl(p)$, $F_p = 176^\circ C (59\%)$; $R = C_6H_4OCH_3(p)$, $F_p = 146^\circ C (58\%)$; Methyl-phenyl-acetylen, $K_p = 74$ – $75^\circ C/15$ Torr, aus 1'.2'-Dioxo-n-propylbenzol (54 %). Diphenylketen (6), $R = C_6H_5$, reagiert auch unmittelbar mit (2) zu Diphenylacetylen (65 % Ausbeute) nach (b) [1]. / J. org. Chemistry 29, 2243 (1964) / -Bi. [Rd 219]

Einer gekoppelten Vinyl- und Acetalringöffnungs-Polymerisation unterliegen nach M. Goodman und A. Abe die 4-Methylen-1,3-dioxolan-Derivate (2) und (3) in Gegenwart kationischer Katalysatoren bei $-78^\circ C$ (BF_3 -Ätherat) oder Raumtemperatur ($AlCl_3$). Beispielsweise erhält man aus 4,7 g monomerem (3) mit 0,2 ml $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (48 %) in Äther nach 36 Std. bei $-78^\circ C$ in 64-proz. Ausbeute ein Polymeres mit einem Erweichungspunkt von 85 – $90^\circ C$ und $[\eta] = 0,16$ (in CCl_4 bei $26,8^\circ C$, 100 ml/g). Im IR-Spektrum tritt eine starke CO-Bande bei 1725 cm^{-1} auf. Dieser Befund kann nur durch die



Annahme gedeutet werden, daß die Öffnung der CC-Doppelbindung beim Wachstumsschritt mit einer gleichzeitig verlaufenden Öffnung des Acetalringes unter Bildung von Ketooäther-Sequenzen gekoppelt ist. Der Grundkörper, das 4-Methylen-1,3-dioxolan (1), polymerisiert dagegen bevorzugt an der CC-Doppelbindung. / J. Polymer Sci. A 2, 3471 (1964) / -Hl. [Rd 227]

Das Isoenzymmuster der Mais-Katalyse ist genetisch determiniert. L. Beckman, J.G. Scandalios und J.L. Brewbaker untersuchten die Endosperm-Katalase zweier reiner Maisstämme und fanden, daß sich ihre elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten unterschieden (F = fast; S = slow). Kreuzten sich beide Sorten und hatte die Vaterpflanze die S-Eigen-

[1] T. Mukaiyama et al., J. org. Chemistry 27, 3651 (1962).

schaft, so entstand ein Katalase-Isoenzymmuster mit einer F-Bande und drei zwischen F und S liegenden Banden (FH-Typ). War die Mutterpflanze vom S-Typ, so war die S-Bande sichtbar und drei zwischen S und F liegende Banden (SH-Typ). Die Kreuzung FH \times SH führte wieder zu den Typen S und F einerseits und FH und SH andererseits im Verhältnis 1:1. Nimmt man an, daß das Enzym tetramer ist, so läßt sich das Auftreten der fünf Isoenzyme erklären: sie haben die Zusammensetzungen SSSS, SSSF, SFFF und FFFF. In einem diploiden Organismus sollten sie in der F₁-Generation bei der Kreuzung F \times S(männlich) in den Zahlenverhältnissen 16/81 FFFF, 32/81 FFSS, 24/81 FFSS, 8/81 FSSS und 1/81 SSSS auftreten. Die Intensitäten der Banden entsprechen dem, das Erscheinen von nur vier Banden erklärt sich damit, daß SSSS in zu geringer Konzentration vorlag. So ergibt sich nicht nur eine Erklärung für das Phänomen der Isoenzyme, sondern auch ein völlig anderer Zugang zur Strukturuntersuchung der Enzyme. / *Scienc* (Washington) 146, 1174 (1964) / -Hö. [Rd 264]

Eine einstufige Synthese von 1,1-Difluorolefinen aus Ketonen beschreiben *S. A. Fuqua, W. G. Duncan* und *R. M. Silverstein*. Zu einer Lösung eines Ketons und Tributylphosphin in einem wasserfreien polaren Solvens wie N-Methylpyrrolidon, Tetramethylharnstoff, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid wird unter N₂ bei 160–180 °C eine Lösung von Na-Difluoracetat zugeropft. Nach fraktionierter Destillation erhält man so aus Cyclohexanon Difluormethylen-cyclohexan ($K_p = 105\text{--}106$ °C; Ausb. 46%) und aus Acetophenon β,β -Difluor- α -methylstyrol ($K_p = 58\text{--}59$ °C/21 Torr; Ausb. 34,6%). / *Tetrahedron Letters* 1965, 521 / -Ma. [Rd 258]

An jedem protein-synthetisierenden Ribosom wird eine Peptidkette gebildet. *J. R. Warner* und *A. Rich* konnten das am protein-synthetisierenden System aus Kaninch-Reticulocyten abschätzen, das ausschließlich Hämoglobin erzeugt. Die aktiven Ribosomen lassen sich von den inaktiven im Rohrzucker-Dichtegradienten abtrennen, da sie mit der Messenger-RNS Polysomen bilden. Für die Versuche wurden tetramere bis hexamere Polysomen verwendet. An ein Ribosom werden durchschnittlich 6 Leucin und 2,7 Phenylalanin-Reste gebunden. Kaninch-Hämoglobin enthält 16 Leucin und 8 Phenylalanin-Reste. Es wird angenommen, daß die wachsende Peptidkette im stationären Zustand durchschnittlich die halbe Kettenlänge des fertigen Proteinmoleküls hat. Verschiedene Korrekturglieder, vor allem die bekannte Verteilung von Leucin und Phenylalanin im Hämoglobinmolekül, bringen die Werte (2·6 und 16 Leu bzw. 2·2,7 und 8 Phe) in gute Übereinstimmung. Somit werden an einem Molekül Messenger-RNS, also an einem Polysom, so viele Peptidketten gleichzeitig synthetisiert, wie Ribosomen enthalten sind, wahrscheinlich 4 bis 6. / *J. molecular Biol.* 10, 202 (1964) / -Hö. [Rd 217]

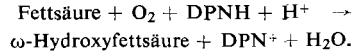
Den Abbau linearer Makromoleküle bei der Gefriertrocknung untersuchten *F. Patat* und *W. Högner*. Die von *W. Kuhn* [1] entwickelte Vorstellung des Zerreißens der Netzfäden hochmolekularer Gele durch die wachsenden Lösungsmittelkristalle beim Einfrieren auf -195 °C trifft auch auf lineare Makromoleküle zu, z. B. Polystyrol PS 98, $M = 6,0 \cdot 10^5$ [2]. Mit steigendem Molekulargewicht steigt die Bruchwahrscheinlichkeit, bezogen auf gleichlange Kettenabschnitte. In schlechten Lösungsmitteln sind die Makromoleküle stark verknäult und haben deshalb eine geringere Bruchwahrscheinlichkeit als gestreckte Makromoleküle, die in guten Lösungsmitteln vorliegen. Sauerstoff beschleunigt den Abbau z. B. von Polystyrol. Die durch die homolytische Bindungslösung entstandenen Makroradikale besitzen wegen ihrer räumlichen Nachbarschaft eine beträchtliche Rekombinationstendenz, die durch Sauerstoff infolge Bildung stabilerer Peroxyradikale verringert wird. Der Abbau hängt auch stark von der Einfriergeschwindigkeit ab. Bei großen Einfriergeschwindigkeiten

[1] *W. Kuhn*, *Helv. chim. Acta* 39, 1071 (1956).

[2] Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh.

verhält sich das Makromolekül wie ein starrer Körper, der der Front der wachsenden Lösungsmittelkristalle nicht auszuweichen vermag, so daß es stärker abgebaut wird als beim langsamen Einfrieren. / *Makromolekulare Chem.* 75, 85 (1964) / -Hö. [Rd 226]

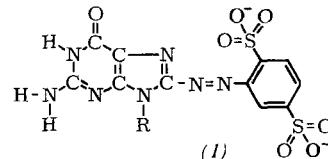
Die enzymatische ω -Oxydation langkettiger Fettsäuren mit 6, 8, 10, 12, 14, 16 oder 18 C-Atomen untersuchten *M. Kusunose, E. Kusunose* und *M. J. Coon*. Sie fanden, daß das Enzymsystem zur Gruppe der Oxydasen mit gemischter Funktion („mixed function oxidases“) gehört, die allgemein Oxydationen unter Einführung von einem Sauerstoffatom in das Substratmolekül (bei Verbrauch von einem Molekül Sauerstoff pro Substratmolekül) katalysieren. Das zweite Sauerstoffatom wird unter Oxydation eines Moleküls DPNH zu Wasser reduziert.



Das Enzym aus einem *Pseudomonas*-Stamm, der auf Hexan als einziger Kohlenstoffquelle gezüchtet wurde, besteht aus zwei Komponenten, deren Funktion noch nicht geklärt ist. Es benötigt als Cofaktoren außer DPNH und Sauerstoff noch Fe²⁺. Am schnellsten wird Laurinsäure (C₁₂) oxydiert, fast ebenso schnell Myristinsäure (C₁₄), Caprylsäure (C₈) und Caprinsäure (C₁₀), langsamer Palmitinsäure (C₁₆) und Stearinäure (C₁₈). Capronsäure (C₆) reagiert nicht. Die Michaeliskonstanten für die ersten vier Substrate sind 3,3·10⁻⁵; 3,9·10⁻⁵; 1,2·10⁻³ bzw. 1,8·10⁻³ Mol/l. Das pH-Optimum liegt bei 7. Die ω -Hydroxyfettsäuren werden vom gleichen System mit DPN⁺ als Elektronenacceptor zu den ω -Dicarbonsäuren weiteroxydiert. / *J. biol. Chemistry* 239, 1374, 2135 (1964) / -Hö. [Rd 262]

Die mutagene Wirkung des Thalidomids (Contergans) bei Bakterien haben *A. Turnuka* und *R. W. Kaplan* an drei auxotrophen Stämmen von *Serratia CV* geprüft, da sich bei diesen Stämmen 29 von 36 für Menschen mutagenen Stoffen als signifikant mutagen nachweisen ließen. Bei den Stämmen gly 1 und arg 1 konnte die Mutagenität des Contergans mit Sicherheit gezeigt werden, was dessen direkten oder indirekten Angriff auf die Bakterienzellen-DNS beweist. Es besteht daher erhebliche Wahrscheinlichkeit, daß Contergan auch für die Gene (DNS) menschlicher Zellen mutagen ist. Mißbildungen entstehen jedoch sicher nicht durch Änderungen der DNS in den Zellen der Embryonen, sondern durch Modifikation der Embryonalentwicklung. Ob ein Zusammenhang zwischen der teratogenen Wirkung des Contergans – für die phänotypische Entwicklung ist die RNS mitverantwortlich – und der Mutagenität besteht, ist noch nicht geklärt. / *Naturwissenschaften* 52, 20 (1965) / -De. [Rd 230]

Mit einer selektiven Markierung des Guanins in Polynucleotiden sind *E. M. Moudrianakis* und *M. Beer* der Möglichkeit der elektronenoptischen Basensequenzanalyse nähergekommen. Diazotierte 2-Amino-benzol-1,4-disulfonsäure reagiert bei pH = 9 mit Guanin 60 mal schneller zur Azoverbindung (1) als mit Cytosin, Adenin, Thymin oder Uracil. Die



Reaktion läßt sich spektrophotometrisch verfolgen [(1): $\lambda_{\max} = 382$ m μ ; $\epsilon_{\max} \approx 11000$]. Die 2-Amino-benzol-1,4-disulfonsäure erfüllt drei an ein Hilfsmittel für elektronenoptische Untersuchungen zu stellende Forderungen: sie hat eine genügend hohe Spezifität, ihr Molekül ist klein genug, um die native Basenanordnung nicht zu stören, und schließlich entsteht in der Nucleinsäure-Kette ein Baustein, der durch zwei Schwefelatome und ein Phosphoratom auf engem Raum eine hohe Elektronendichte bedingt. / *Biochim. biophysica Acta* 95, 23 (1965) / -Hö. [Rd 263]