

Thiamin wird also in Anwesenheit von Pyrithiamin nicht phosphoryliert, sondern abgebaut und ausgeschieden.

Oxythiamin wird im Gegensatz zu Pyrithiamin und analog dem Thiamin durch Thiaminphosphokinase phosphoryliert und hemmt dann die Enzyme Transketolase sowie Pyruvat- und α -Ketoglutarat-Dehydrogenase.

Versuche mit den ^{14}C - und ^{35}S -markierten Thiaminantagonisten zeigten, daß Oxythiamin nach Injektion zwar in das Gehirn eindringt, seine Konzentration dort aber nicht ausreicht, um die Phosphorylierung des Thiamins zu verhindern, während Pyrithiamin die Bildung von Thiaminpyrophosphat unterdrückt.

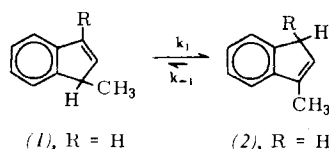
[VB 934]

RUNDSCHAU

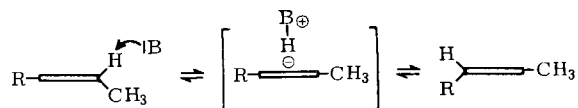
Die Diffusion von Bor in Graphit untersuchte G. Hennig. Bor ist vermutlich das einzige Element, das in Graphit auf Gitterplätzen eingebaut werden kann. Die Beweglichkeit solcher Boratome in Graphiteinkristallen wurde folgendermaßen gemessen. Die Einkristalle wurden angeätzt und dann mit Gold bedampft, das sich bevorzugt an den geätzten Stellen niederschlägt, die elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden können. Die Beweglichkeit der Boratome ist bei Atomverhältnissen $\text{B/C} = 10^{-2}$ bis 10^{-8} ziemlich unabhängig von der Konzentration. Die Diffusionskonstanten lassen sich zwischen 1700 und 2400 °C durch die Ausdrücke $6320 \exp(-157000/\text{RT})$ für Bewegung parallel zu den Schichtebenen und $7,1 \exp(-153000/\text{RT})$ für Bewegung senkrecht zu den Schichtebenen darstellen. / J. chem. Physics 42, 1167 (1965) / -Hz.

[Rd 310]

Einen Ionenpaarmechanismus der Tautomerisierung fanden A. M. Weidler und G. Bergson bei der Untersuchung substituerter Indene. 1-Methylinden (1) ist in Pyridin stabil. Nach Zusatz von Triäthylamin und anderen aliphatischen Aminen isomerisiert es zum 3-Methylinden (2), was sich an der Verstärkung des NMR-Signals der olefinischen Methylgruppe verfolgen läßt. Die Isomerisierung ist praktisch irreversibel ($k_1 \gg k_{-1}$) und pseudomonomolekular; k_1 ist proportional der Konzentration an Amin-Katalysator. Am (+)-1-Methylinden (1) bewirkt der Katalysatorzusatz, daß der Drehwert mit derselben Geschwindigkeit auf Null fällt, die für die Isomerisierung gemessen wurde.



Ist R = tert. Butyl, so wird ein endlicher Grenzwert der Drehung erreicht, dessen Vorzeichen dem des ursprünglichen Drehwertes entgegengesetzt ist. Die polarimetrische Geschwindigkeitskonstante stimmt immer mit derjenigen der Isomerisierung überein, die aus den NMR-Daten abgeleitet wurde. Der vollständigen Stereospezifität und dem fehlenden Deuterium-Einbau (wenn in Gegenwart von D_2O isomerisiert wird) trägt eine Protonverschiebung über ein inneres Ionenpaar Rechnung (ein Synchron-Mechanismus kann ausgeschlossen werden):



In Dimethylsulfoxyd war die Racemisierung von (+)-1-Methylinden (1) rascher als die Isomerisierung. Hier scheint das Ionenpaar zum Teil zum freien Carbanion und BH^+ zu dissoziieren, wobei die Stereospezifität der vorigen Zwischenstufe verloren geht. / Acta chem. scand. 18, 1487 (1964) / -Eb.

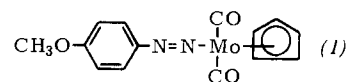
[Rd 237]

Zusammenhänge zwischen Struktur und langwelligem Infrarotspektrum aliphatischer Amide (700–250 cm^{-1}) demonstrieren J. E. Katon, W. R. Fairheller jr. und J. V. Pustinger jr. an 78 Verbindungen dieser Klasse. Alle Amide haben in diesem

Spektralbereich 2 bis 4 μ Banden, und zwar in den Grenzen 700 bis 550, 520 bis 400 und 390 bis 305 cm^{-1} . Aus der genauen Lage lassen sich feinere Strukturmerkmale ablesen wie Verzweigungen und ungefähre Kettenlänge der aliphatischen Reste. Für primäre, sekundäre und tertiäre Amide mit verschiedenartigen aliphatischen Resten wurden die Bereiche der charakteristischen Banden tabelliert. Zuordnungen der Banden zu folgenden Schwingungsformen des Gerüsts werden diskutiert: Die Bande in der Nähe von 600 cm^{-1} ist durch Deformation der $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ -Gruppe bedingt, und die Bande bei 500 cm^{-1} rührt wahrscheinlich von einer $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -Deformation her (sie fehlt bei Formamiden); der Ursprung der Bande um 350 cm^{-1} ist noch nicht geklärt. Vermutlich handelt es sich um eine nicht-ebene Deformationsschwingung der Amidgruppe. / Analytic. Chem. 36, 2126 (1964) / -Hz.

[Rd 234]

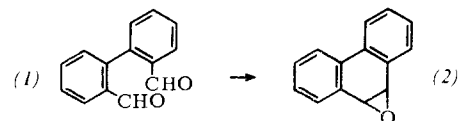
Ein Arylazo-Derivat des Molybdäns, die erste Verbindung mit einer Arylazo-Gruppe in direkter Bindung an ein Übergangsmetall, synthetisierten R. B. King und M. B. Bisnette. Die Reaktion von p-Anisylazoniumtetrafluoroborat mit überschüssigem $\text{NaMo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$ in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur führte nach der CH_2Cl_2 -Extraktion des Eindampfrückstands zu Verbindung (1) [$\text{Fp} = 78-79^\circ\text{C}$; rot-orange Kristalle (aus Pentan); Ausb. 20%]. Der Komplex zersetzt sich an der Luft innerhalb von Stunden. Die Konstitution (1) steht mit den NMR-spektroskopischen Befunden



in Einklang. Die Verbindung ist diamagnetisch; dies deutet auf eine Edelgaskonfiguration des Mo-Atoms hin. / J. Amer. chem. Soc. 86, 5694 (1964) / -Ma.

[Rd 254]

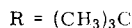
Eine neue, zu Epoxyden aromatischer Kohlenwasserstoffe führende Cyclisierungsreaktion fanden M. S. Newman und S. Blum. Beim Behandeln von o,o'-Diformyl-biphenyl (1) mit Tris(dimethylamino)-phosphin entsteht exotherm 9,10-Dihydro-9,10-epoxyphenanthren (2), [$\text{Fp} = 104-105^\circ\text{C}$; Ausb. 87%]. Analog werden 3,4-Dihydro-3,4-epoxy-1,2-benzanthracen, $\text{Fp} = 119-120^\circ\text{C}$ (Zers.), und 3,4-Dihydro-3,4-epoxy-10-methyl-1,2-benzanthracen, $\text{Fp} = 117-120^\circ\text{C}$, erhalten. Die



drei Verbindungen sind die ersten Beispiele für Epoxyde aromatischer Kohlenwasserstoffe; bei Säureeinwirkung isomerisieren sie zu Phenolen. / J. Amer. chem. Soc. 86, 5598 (1964) / -Ma.

[Rd 253]

Optisch aktive Indene erhielten A. M. Weidler und G. Bergson aus aktiver β -Phenylbuttersäure (1) durch Ringschluß nach Friedel-Crafts, Überführung des entstehenden Indanons (2) mit $(\text{CH}_3)_3\text{CMgCl}$ in (3) oder mit LiAlH_4 in (3), R = H, und saure Dehydratisierung.



[Rd 236]

$$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{OH})(\text{H})-\text{C}(\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{CHCl}_2)(\text{H})-\text{C}(\text{H})(\text{H})-\text{OH} \quad (1)$$

[Rd 231]

[Rd 244]

[Rd 305]

Angew. Chem. / 77. Jahrg. 1965 / Nr. 15