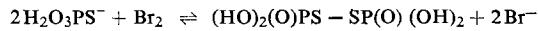


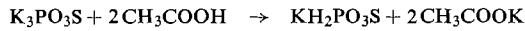
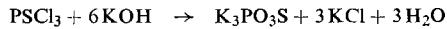
**Gesetzmäßigkeiten in den Feldionen-Massenspektren organischer Moleküle** diskutieren H. D. Beckey und G. Wagner am Beispiel der Amine mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und unverzweigter oder verzweigter Kohlenstoffkette. Während bei der üblichen Massenspektroskopie die Ionen durch Elektronenstoß erzeugt werden, bilden sich die Ionen bei der Feldionen-Massenspektroskopie im extrem starken elektrischen Feld ( $10^7$  bis  $10^8$  V/cm) an dünnen Metalldrähten oder -spitzen. Die auffallendste Erscheinung dabei ist, daß bei geradkettigen Verbindungen als häufigste Fragment-Ionen solche der Massenzahlen 29 und 30 ( $C_2H_5^+$  und  $CH_2NH_2^+$ ) auftreten, daß also von einer Kette stets zwei Glieder abgetrennt werden. / Z. Naturforsch. 20a, 169 (1965) / -Hz. [Rd 309]

**Die Isolierung einiger Aquo- und Hydroxochlorokomplexe** von Rh(III), Ir(III) und Pt(IV) aus Gleichgewichten gelang E. Blasius und W. Preetz. Entgegen der früher vertretenen Auffassung, daß diese starken Komplexbildner (Rh, Ir, Pt) in salzsaurer Lösung im wesentlichen als Hexachlorokomplexe vorliegen, stellten die Autoren die stufenweise Bildung von Gemischligandkomplexen fest. Durch Hochspannungselektrophorese konnten die Lösungen in die einzelnen metastabilen Komponenten getrennt werden. So wurden z. B.  $[IrCl_2(H_2O)_4]^+$ ,  $[IrCl_3(H_2O)_3]$ ,  $[IrCl_4(H_2O)_2]^-$  und  $[IrCl_5(H_2O)]^{2-}$  gefunden. Eine schwache Zone nahe der Zone von  $[IrCl_4(H_2O)_2]^-$  darf von  $[Ir(OH)Cl_3(H_2O)_2]^-$  herrühren. / Z. anorg. allg. Chem. 335, 1 (1965) / -La. [Rd 341]

**Freie Disulfan-diphosphorsäure**  $H_4[O_3PSSPO_3]$  in einer Konzentration bis 75% in methanolischer Lösung erhielten F. Fehér und F. Vial bei der Oxydation des Monothiophosphats  $KH_2PO_3S$  in ätherischer Suspension mit Brom.

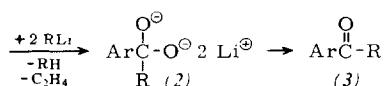
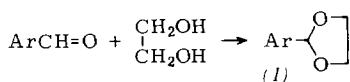


Die Verbindung ist eine recht starke Säure. Die Unterschiede in der Dissoziationskonstante, besonders der ersten beiden Stufen, sind gering. Das erstmalig beschriebene Salz  $KH_2PO_3S$



ist durch Hydrolyse von Phosphorthiochlorid und anschließendes Ansäuern gut zugänglich. / Z. anorg. allg. Chem. 335, 113 (1965) / -La. [Rd 342]

**Die Umwandlung aromatischer Aldehyde in Alkyl-arylketone** gelang K. D. Berlin, B. S. Rathore und M. Peterson. Läßt man die aus Aldehyden durch Kondensation mit Äthylenglykol zu erhaltenen 1,3-Dioxolane (1) bei  $60^\circ C$  in Stickstoffatmosphäre auf überschüssiges Alkyllithium (Molverhältnis etwa 1:3) in Cyclohexan/Äther einwirken, so bilden sich über mehrere Zwischenstufen die Ketonderivate (2); ihre Hydrolyse



(a)  $Ar = C_6H_5$ ,  $R = C_4H_9$  (87,5%)

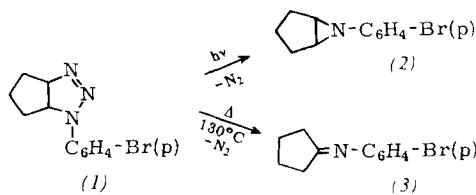
(b)  $Ar = p-CH_3C_6H_4$ ,  $R = C_6H_{11}$  (66,5%)

(c)  $Ar = p-CH_3OC_6H_4$ ,  $R = C_4H_9$  (78%)

(d)  $Ar = p-CH_3C_6H_4$ ,  $R = C_4H_9$  (80%)

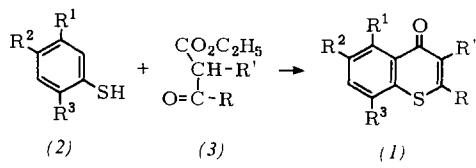
liefert die Ketone (3) (Ausbeuten 66,5–80%). Daneben entstehen äquivalente Mengen Alkan sowie Äthylen. / J. org. Chemistry 30, 226 (1965) / -Bi. [Rd 300]

**Azidine durch Photolyse von 1,2,3-Triazolinen** erhielt P. Scheiner glatt unter quantitativer  $N_2$ -Eliminierung. Thermische Stickstoffabspaltung führt dagegen zu den isomeren Anilen oder zu Gemischen beider Isomeren. Beispiel: Das Triazolin (1),  $F_p = 122^\circ C$ , liefert photochemisch das Azidin (2),  $F_p = 73\text{--}74^\circ C$  (59% Ausbeute), thermisch das Anil (3),  $K_p = 110\text{--}111^\circ C/0,4$  Torr (67%); (3) bildet sich nicht durch thermische Umlagerung aus (2), da dieses unter den Pyrolysebedingungen ( $130^\circ C$ ) stabil ist.



Man bestrahlt Lösungen der Triazoline (0,08–0,6 Mol) in inerten Lösungsmitteln wie Aceton, Toluol oder Dioxan mit UV-Licht, bis die  $N_2$ -Entwicklung aufhört (Temperatur  $< 35^\circ C$ ). 1,2,3-Triazoline sind leicht zu erhalten, z. B. durch Addition von Diazomethan an Anile. / J. org. Chemistry 30, 7 (1965) / -Bi. [Rd 301]

**Eine neue 1-Thiochromon-Synthese** beschreibt F. Bossert. 1-Thiochromone (1) ließen sich aus (2) und (3) bisher nur schwierig und mit Ausbeuten unter 20% erhalten. 1-Thiochromone können aber aus Thiophenolen (2) und  $\beta$ -Ketocarbonylestern (3) durch Kondensation mit Polyphosphorsäure unter kurzem Erwärmen in ausgezeichneten Ausbeuten einfach hergestellt werden. Beispiele:

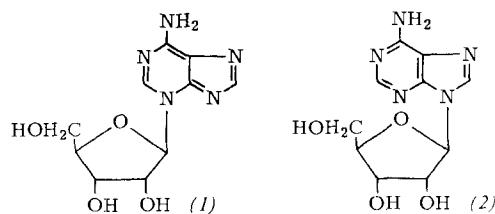


R	R'	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Fp [°C]
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	105
CH <sub>3</sub>	H	NH <sub>2</sub>	H	Cl	179–180
CO <sub>2</sub> H	H	H	Cl	H	253
$\gamma$ -Pyridyl	H	H	Cl	H	207
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	NH <sub>2</sub>	139–140
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	131

Liebigs Ann. Chem. 680, 40 (1965) / -Ma. [Rd 260]

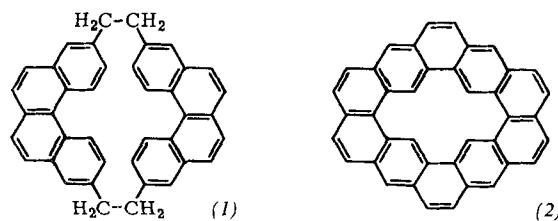
**Eine neue Methode zur Spaltung von DL-Aminosäuren** durch stereoselektiven Ligandaustausch beschreibt K. Harada. Läßt man beispielsweise den aus L-Alanin und Cu-Carbonat erhaltenen Komplex in wässriger Lösung mit DL-Asparaginsäure 30 Std. stehen, so kann man den D-Asparaginsäure-Kupfercarbonat-Komplex abfiltrieren und mit  $H_2S$  in salzsaurer Lösung zerlegen. Die D-Asparaginsäure wird in 95 bis 100-proz. optischer Reinheit (0,54 g aus 2,66 g DL-Asparaginsäure) und frei von Alanin erhalten. Analog wird L-Asparaginsäure mit Hilfe von D-Alanin hergestellt. Entsprechende Reaktionen gelangen mit dem L-Glutaminsäure-, dem D-Glutaminsäure- und dem L-Prolin-Kupfercarbonat-Komplex einerseits und DL-Asparaginsäure andererseits. Diese stereoselektive Reaktion ist auch im Hinblick auf die Verbreitung der optischen Aktivität von Aminosäuren in präbiologischen Systemen interessant: Die spontan entstandene optische Aktivität einer Aminosäure könnte durch Metallchelate auf andere Aminosäuren übertragen worden sein. / Nature (London) 205, 590 (1965) / -Ma. [Rd 257]

**3-Isoadenosinderivate** synthetisierten N. J. Leonard und R. A. Laursen. Aus P<sup>1</sup>-Diphenyl-P<sup>2</sup>[(3-β-D-ribofuranosyl-adenin)-5'-l-pyrophosphat wurden die Isoanalogen von Adenosinmonophosphat (AMP), Adenosindiphosphat (ADP), Adenosintriphosphat (ATP) und Nicotinamid-adenin-dinucleotid (NAD) dargestellt.



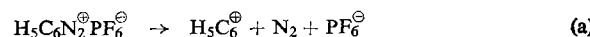
Es wurde geprüft, ob die Derivate des Isoadenosins (1) die Derivate des natürlichen Adenosins (2) in biologischen Reaktionen ersetzen können. Myokinase (Adenylyl-kinase) setzte Iso-ATP und Iso-AMP zu Iso-ADP um. Hexokinase phosphorylierte Glucose etwa halb so schnell mit Iso-ATP wie mit ATP zu Glucose-6-phosphat. Dehydrogenasen reduzierten Iso-NAD je nach Enzym verschieden schnell. Die Alkohol-dehydrogenase aus Pferdeleber reagierte mit Iso-NAD schneller (relative Geschwindigkeit 140) als mit NAD (100), die Alkohol-dehydrogenase aus Hefe sehr viel langsamer (6). Die Iso-ATP-Bestimmung mit Luciferase führt gegenüber ATP zu niedrigeren Ausbeuten. Iso-ADP wird mit Polynucleotid-phosphorylase aus *Azotobacter vinelandii* zum Polynucleotid polymerisiert. / Biochemistry 4, 365 (1965) / -Hö. [Rd 307]

Ein cyclischer Kohlenwasserstoff der Benzo[c]phenanthren-Reihe (1) wurde bei Versuchen zum Aufbau ringförmiger, kata-kondensierter Kohlenwasserstoffe mit „leerem“ Innenraum, z. B. (2), von R. Peter und W. Jenny synthetisiert. Ausgehend von Bis-(p-tolyl-methyl)-malonsäurediäthylester wurde über mehrere Zwischenstufen 3,10-Bis-(brommethyl)-benzo[c]phenanthren erhalten und dieses mit Phenyllithium mit 10-proz. Ausbeute in (1) übergeführt. Bis-(3,10-dimethylen-benzo[c]phenanthren) (1), C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>, Fp=400 °C, zeigt im festen Zustand bläulichweiße Fluoreszenz und lässt sich

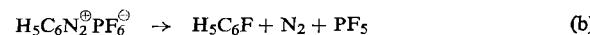


wahrscheinlich zu (2) aromatisieren. / Chimia 19, 45 (1965) / -Ma. [Rd 252]

Ein „lebendes“ Polymeres aus Tetrahydrofuran durch kationische Initiierung erhielten M. P. Dreyfuss und P. Dreyfuss. Tetrahydrofuran lässt sich bei 25 °C mit Benzoldiazonium-hexafluorophosphat, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>, zu einem Polymeren umsetzen, das „lebend“ bleibt. Log [η] ändert sich in der für „lebende“ Polymere charakteristischen Weise linear mit log [H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>]. Die begrenzte Löslichkeit des Starters in Tetrahydrofuran gibt eine untere Grenze für die Molgewichte der „lebenden“ Polymeren. Der Startschritt wird entweder durch ein Phenylcarboniumion nach (a)

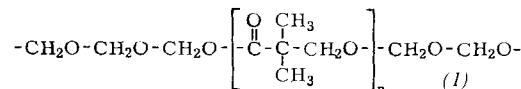


oder durch Phosphorpentafluorid nach (b)



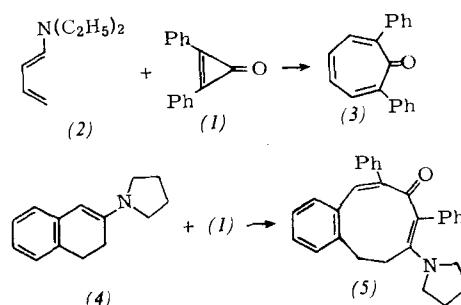
ausgelöst. / Polymer 6, 93 (1965) / -Hl. [Rd 295]

Ein neues, thermisch stabiles Copolymeres des Formaldehyds (1) beschreiben G. Natta, G. F. Pregaglia, G. Mazzanti, V. Zamboni und M. Binaghi. Es wird in einer durch tert. Amine katalysierten Copolymerisation von Formaldehyd mit Dimethylketen hergestellt. Der Einbau des Dimethylketens hängt stark von der Polymerisationstemperatur ab; bei 0 °C werden 80% eingebaut, bei höheren Temperaturen ist der Einbau geringer und es treten Nebenreaktionen auf. Durch Variieren der Reaktionsbedingungen ist es möglich, Copolymeren mit unregelmäßiger Sequenz, Blockcopolymere oder Copolymeren mit alternierender Sequenz zu erhalten. Die



Schmelztemperaturen hängen von der Zusammensetzung ab: 168–174 °C für ein Polymeres mit wenig Dimethylketen, 150–155 °C für ein solches mit einem Gehalt von 10% Dimethylketen. Die Abbaugeschwindigkeit bei Temperaturen > 220 °C liegt zwischen der des acetylierten Homopolymeren und der des Trioxan-Copolymeren, das beständiger als (1) ist. / European Polymer J. 1, 25 (1965) / -Hl. [Rd 323]

Eine Cycloaddition von Enaminen mit Diphenylcyclopropenon (1) beobachteten J. Ciabattoni und G. A. Berchtold. 1-Diäthylamino-1,3-butadien (2) und (1) reagieren in siedendem Benzol unter Bildung von 2,7-Diphenyltropon (3), gelbe Platten, Fp = 132–133 °C, 68% Ausbeute. (1) und 2-(N-Pyrrolidinyl)-3,4-dihydronaphthalin (4) geben analog 4,5-Benzo-2,9-diphenyl-8-(N-pyrrolidino)-cyclonona-2,4,8-trien-



non (5), Fp = 136–137 °C, 62%. Die Reaktionen sind 1,4- und 1,2-Additionen, wobei noch ungeklärt ist, ob einstufige Cycloaddition oder Michael-Addition mit anschließendem Ringschluß vorliegt. / J. Amer. chem. Soc. 87, 1404 (1965) / -Ma. [Rd 331]

Den Wirkungsmechanismus von Penicillin untersuchten U. Schwarz und W. Weidel an *Escherichia coli* B. Penicillin hemmt bekanntlich die Synthese des in Zellwänden fast aller Bakterienarten vorkommenden Polymers Murein, das die Bakterienzelle als starrer Beutel umschließt. Die Zellwand penicillinempsfindlicher Bakterien zerreißt unter Penicillineinfluß. Unter den Mureinabbauprodukten wurden 2,6-Diaminopimelinsäure enthaltende Oligosaccharide, Teile von Muropeptidseitenketten und deren enzymatische Abbauprodukte identifiziert. Die Penicillinsphäroplasten von *E. coli* enthalten Uridindiphosphatmuramylpeptide, welche als Mureinvorstufen betrachtet werden können. Mit [<sup>14</sup>C]-Diaminopimelinsäure konnte gezeigt werden, daß diese Aminosäure unter Penicillineinfluß sowohl aus Murein wie aus dessen Vorstufen in Form von Oligopeptiden freigesetzt wird. Penicillin stört das Gleichgewicht von mureinbildenden und -abbauenden Enzymen (teilweise Auflösung der starren Zellhülle ist ja beim Wachstum nötig), sodaß die Bakterien durch ihre eigenen Enzymsysteme aufgelöst werden. / Z. Naturforsch. 20b, 147, 153 (1965) / -De. [Rd 294]