

Lösung wird auf Solvatationseffekte zurückgeführt. Die Hydratationswärme des Elektrons ist wesentlich kleiner als die eines schweren negativen Ions. Aus den reaktionskinetischen Daten wird geschlossen, daß in der Solvatationsenergie-Verteilung des hydratisierten Elektrons Werte unterhalb 2,0 eV am häufigsten vorhanden sind, was mit Berechnungen aus dem Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons übereinstimmt.

Die Reaktion der Katalase mit dem OH-Radikal ist exakt diffusionskontrolliert. Dies ergab ein Vergleich der gemessenen Geschwindigkeitskonstante von $8,3 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ mit der nach der Smoluchowski-Gleichung^[1] errechneten; dazu wurde der aus Diffusionsmessungen bekannte Radius

[1] M. v. Smoluchowski, Z. physik. Chem. B 42, 129 (1918).

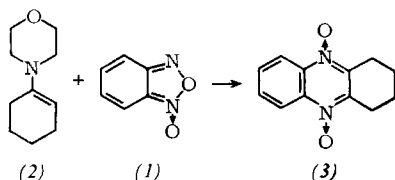
der Katalase und der Selbstdiffusionskoeffizient des Wassers (der gleich dem Diffusionskoeffizienten des OH-Radikals gesetzt wird) herangezogen. Die Reaktion $\text{OH} + \text{Katalase}$ ist diffusionskontrolliert, obgleich 30 % der Aminosäuren der Katalase im isolierten Zustand mit OH nicht diffusionskontrolliert reagieren. Das Ergebnis wird hinsichtlich der Theorie von Noyes^[2] über die Wahrscheinlichkeit von Wiederbegegnungen bei diffusionskontrollierten Reaktionen diskutiert. Es wird vorausgesagt, daß sich Makromoleküle mit niedermolekularen Radikalen diffusionskontrolliert umsetzen können, selbst wenn die Grundeinheit im isolierten Zustand zwar schnell, aber nicht völlig diffusionskontrolliert reagiert.

[VB 963]

[2] R. M. Noyes, J. chem. Physics 22, 1349 (1954).

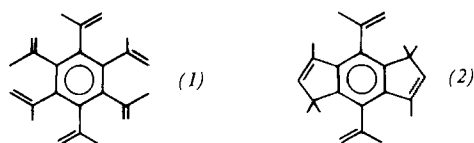
RUNDSCHAU

Eine neue Synthese von Chinoxalin-di-N-oxiden aus Enaminen und Benzofurazan-N-oxid (1) beschreiben M. J. Haddadin und C. H. Issidorides. Zusatz von 1-Morpholinocyclohex-1-en (2) zu einer warmen methanolischen Lösung von (1) gibt in 48-proz. Ausbeute 1,2,3,4-Tetrahydrophenazin-di-N-oxid (3), Fp = 185 °C (Zers.). Enamine von Cyclopentanon, Acetophenon und Cholestan-3-on bilden mit (1) analoge Verbindungen mit den Schmelzpunkten 182 °C (Zers.), 210 °C bzw. 208 °C. / Tetrahedron Letters 1965, 3253 / -Ma. [Rd 387]



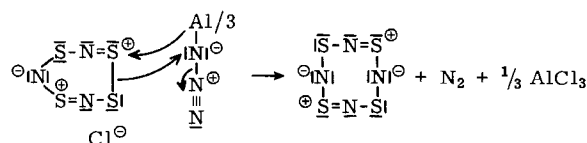
dungen mit den Schmelzpunkten 182 °C (Zers.), 210 °C bzw. 208 °C. / Tetrahedron Letters 1965, 3253 / -Ma. [Rd 387]

Hexaisopropenylbenzol (1), ein reaktionsträges Polyolefin, beschreiben E. M. Arnett, J. M. Bollinger und J. C. Sanda. Die Verbindung (1), von der man eine große Reaktionsfähigkeit erwarten sollte, ist gegen Doppelbindungsreagentien, auch gegen sehr aktive, fast inert. (1) wurde aus Diisopropenylacetylen und Dikobaltoctacarbonyl durch Erhitzen in siedendem Skellysolve C mit 4 % Ausbeute erhalten; Fp = 260–263 °C. (1) ist nicht katalytisch hydrierbar, reagiert nicht mit Tetracyanäthylen und wird nur bei längerem Stehen mit Br_2 in CCl_4 geringfügig substituiert. (1) ist empfindlich gegen starke Säuren und photolysiert leicht. Konzentrierte H_2SO_4



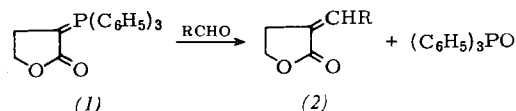
führt (1) in ein orangefarbenes Carbonium-Ion über, das bei Baseneinwirkung ein Isomeres liefert, dem vielleicht die Konstitution (2) zukommt. Der überraschende Mangel an Reaktionsfähigkeit von (1) läßt sich durch gegenseitige Abschirmung benachbarter Isopropenylgruppen deuten. / J. Amer. chem. Soc. 87, 2050 (1965) / -Ma. [Rd 359]

Eine Ringerweiterung des Thiotriethiazyl-Kations $[\text{S}_4\text{N}_3]^+$, eines ebenen 7-gliedrigen Ringsystems, in das 8-gliedrige Käfigsystem des Schwefelstickstoffs, S_4N_4 , gelang M. Becke-Goehring und G. Magin. Beim Eintragen von $\text{S}_4\text{N}_3^+\text{Cl}^-$ in eine Lösung von Al-Azid in Tetrahydrofuran setzt N_2 -Entwicklung ein, die man bei 40–50 °C beendet. Aus dem Filtrat



läßt sich durch Eindampfen und Benzolextraktion S_4N_4 mit 85–90 % Ausbeute isolieren. Mit LiN_3 in Acetonitril beträgt die Ausbeute ca. 70 %. / Z. Naturforsch. 20b, 493 (1965) / -Ma. [Rd 358]

Substituierte α -Benzyliden- γ -butyrolactone (2) durch Wittig-Reaktion synthetisierten H. Zimmer und T. Pampalone. α -Benzylidenderivate, die durch direkte Reaktion von Butyrolacton mit substituierten aromatischen Aldehyden schwer oder nicht zugänglich sind, konnten aus der Verbindung (1) und substituierten Aldehyden mit ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden. Die Umsetzung tritt in siedendem Tetrahydrofuran ein. Beispiele: R = 3-Nitrophenyl, Fp = 147

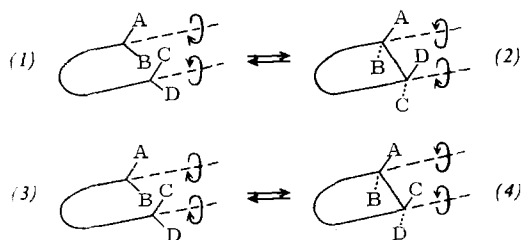


bis 148 °C, 81 %; 4-Cyanphenyl, Fp = 157–159 °C, 82 %; 4-Acetamidophenyl, Fp = 199–200 °C, 89 %. / J. heterocycl. Chemistry 2, 95 (1965) / -Ma. [Rd 346]

Eine Synthese von Nitrilen aus Aldehyden geben K. N. Parameswaran und O. M. Friedman an. Der Aldehyd wird in wasserfreiem Benzol gelöst. Man leitet dann unter Stickstoff trockenes NH_3 ein, trägt 0,5–2,5 Std. portionsweise Bleitetraacetat ein und rührt anschließend mehrere Stunden. Dann wird das Nitril isoliert, das vermutlich durch Oxidation des aus NH_3 und Aldehyd gebildeten Aldimins entsteht. Das Oxidans wird in etwa 5-fachem Überschuß angewendet. Beispiele: 3,4,5-Trimethoxybenzonitril, 75,4 % Rohausbeute; p-Nitrobenzonitril, 81 %; trans-Zimtsäurenitril, 89 %; n-Önanthensäurenitril, 59 %; n-Butyronitril, 14 %. / Chem. and Ind. 1965, 988 / -Ma. [Rd 357]

Eine Erklärung für den stereospezifischen Verlauf elektrocyclischer Reaktionen entwickelten R. B. Woodward und R. Hoffmann. Elektrocyclische Reaktionen sind Isomerisierungen, bei denen sich zwischen den endständigen C-Atomen eines offenkettigen π -Elektronensystems eine σ -Bindung bildet, und

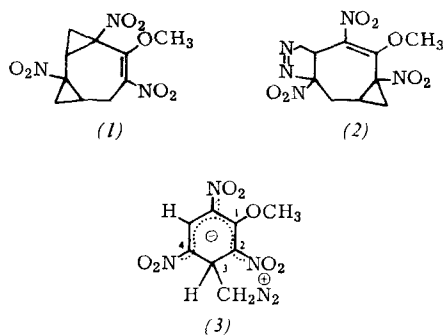
der umgekehrte Prozeß. Die Stereochemie der Produkte hängt davon ab, ob sich die Reste an den endständigen C-Atomen bei der Reaktion gegeneinander [disrotierend, Beispiel: (1) → (2)] oder miteinander [konrotierend, Beispiel: (3) → (4)] drehen.



Der stereochemische Verlauf der Reaktion wird durch die Symmetrie der höchstbesetzten Molekülorbitale des offenkettigen Partners bestimmt. In einem $4n$ π -Elektronensystem kann eine Bindung zwischen den Enden des Systems nur unter Konrotation, in einem $4n + 2$ π -Elektronensystem dagegen nur unter Disrotation entstehen. Dies beobachtet man in der Tat bei allen thermisch induzierten electrocyclischen Reaktionen. Bei photolytischen Reaktionen hingegen wird ein Elektron in den ersten angeregten Zustand gehoben, so daß sich hier die Symmetrieverhältnisse gerade umkehren: $4n$ π -Elektronensysteme reagieren also disrotierend, $4n + 2$ π -Elektronensysteme konrotierend.

Diese Betrachtungsweise läßt sich auch auf intermolekulare synchrone Cycloadditionen (z. B. Diels-Alder-Reaktionen) übertragen. Reagieren ein offenes System mit n π -Elektronen und ein anderes offenes System mit m π -Elektronen so miteinander, daß aus 2 π -Bindungen 2σ -Bindungen entstehen, so ist die thermische Reaktion erlaubt, wenn $n + m = 4q + 2$, die photochemische, wenn $n + m = 4q$ ist (q ist eine ganze Zahl). Auch für Reaktionen, bei denen aus x π - x σ -Bindungen entstehen, lassen sich ähnliche Regeln aufstellen. Alle diese Regeln beziehen sich nur auf synchrone Reaktionen. Widerspricht ein Reaktionsverlauf diesen Regeln, so muß eine mehrstufige Reaktion angenommen werden (z. B. bei der Dimerisation von Allenen und Ketenen). / J. Amer. chem. Soc. 87, 395, 2046 (1965) / -Bu. [Rd 447]

Diazomethan addiert sich an Pikrinsäure unter Bildung der Cycloheptenderivate (1) und (2), wie Th. J. de Boer berichtet.



Zunächst entsteht mit einem Molekül Diazomethan 2,4,6-Trinitroanisol, daraufhin addiert sich ein zweites Molekül Diazomethan an C-3 zur Verbindung (3). Unter N_2 -Abspaltung kann ein Dreiring zu C-2 oder C-4 geschlossen werden; die Verbindungen isomerisieren zu 2,4,6-Trinitro-5-methoxycyclohepta-1,3,5- bzw. -2,4,6-trien. Die durch die Nitrogruppen stark aktivierten Doppelbindungen addieren nun leicht weitere Diazomethanmoleküle. Addiert man zunächst ein Molekül CH_2N_2 an die Doppelbindung zwischen C-3 und C-4 im Cyclohepta-1,3,5-trien-Derivat, so entsteht ein substituiertes Homotropiliden, ein Molekül mit fluktuierender Struktur. (1) und (2) können oxidativ zu sonst schwer zugänglichen Nitrocyclopropanen abgebaut werden. / Tetrahedron 20, Suppl. 1, 339 (1964) / -Bu. [Rd 446]

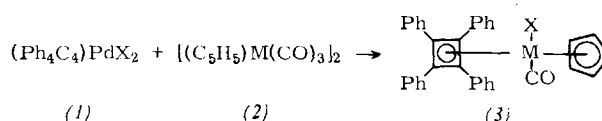
Bis(trifluormethylsulfonyl)peroxid und Trifluormethyl-trifluormethansulfonat stellten R. E. Noftle und G. H. Cady dar. Bei der Elektrolyse von Trifluormethansulfonsäure CF_3SO_3H bei $-23^\circ C$ entsteht an der Anode Bis(trifluormethylsulfonyl)peroxid $CF_3SO_2-OO-SO_2CF_3$. Beim Erwärmen auf $10^\circ C$ zerfällt sich das Peroxid unter Bildung von Perfluoräthan, Schwefeltrioxid und des neuen Esters Trifluormethyl-trifluormethansulfonat $CF_3SO_3CF_3$. Die Verbindung ist wasserbeständig; Hydrolyse tritt erst bei $100^\circ C$ in 0,1 N Natronlauge ein. Die Zersetzungsprodukte, die beim Erwärmen des Peroxids gebildet werden, können durch folgenden hypothetischen Mechanismus erklärt werden:



/ Inorg. Chem. 4, 1010 (1965) / -Sch.

[Rd 432]

(π -Cyclopentadienyl) (π -tetraphenylcyclobutadien)-molybdän- und -wolframcarbonylhalogenide stellten P. M. Maitlis und A. Efraty her. Bei der Umsetzung von Tetraphenylcyclobutadien-palladiumhalogeniden (1) mit dimerem Cyclopentadienyl-metalltricarbonyl (2) in heterogener Phase entstehen (π -Cyclopentadienyl)(π -tetraphenylcyclobutadien)-



metallcarbonylhalogenide (3). [(3a): M = Mo, X = Cl, Zerspt. = $261-266^\circ C$; (3b): M = Mo, X = Br, Zerspt. = $248-250^\circ C$; (3c): M = W, X = Br, Zerspt. = $227-228^\circ C$.] Die Molybdänkomplexe (3a) und (3b) entstehen in Xylol in ca. 18-proz. Ausbeute, der Wolframkomplex (3c) in Benzol in ca. 1-proz. Ausbeute. (3a) und (3b) bilden luftstabile, rotbraune Kristalle; die Lösungen jedoch sind sehr wärme- und luftempfindlich. Das NMR-Spektrum von (3a) hat ein Flächenverhältnis der Phenyl- zu den Cyclopentadienyl-Protonen von 20:5. Die IR-Spektren sämtlicher Verbindungen sind identisch, was darauf hindeutet, daß alle Komplexe die gleiche Struktur besitzen. / J. organomet. Chemistry 4, 172 (1965) / -Sch. [Rd 429]

Außer Mitochondrien gibt es noch andere Zellorganellen mit oxidierender Funktion. P. Baudhuin und Mitarbeiter beschreiben einen neuen Typ von Mikrokörpern, die sie in Rattenleber und -niere sowie in *Tetrahymena pyriformis* gefunden haben. Die Partikel sind vor allem gekennzeichnet als Träger der Enzyme Harnsäure-Oxidase, D-Aminosäure-Oxidase und Katalase, d. h. zwei wasserstoffperoxid-bildende und ein wasserstoffperoxid-zerlegendes Enzym. Es wird angenommen, daß die Körperchen Ort nichtphosphorylierender Oxidationen sind, die unter H_2O_2 -Bildung verlaufen. / Biochem. biophys. Res. Commun. 20, 53 (1965) / -Hö. [Rd 406]

8,9,13-Triacetoxycoccosäure wird von Hefe (NRRL YB-2501) als extracelluläres Lipid produziert. F. H. Stodola, R. F. Vesonder und L. J. Wickerham fanden, daß in sieben Tagen bei $25^\circ C$ davon bis 1,5 g/l in das Medium (wäßrige Lösung von Glucose und Salzen) abgegeben werden. Das Rohlipid wurde mit Hexan extrahiert und durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Es hatte die Zusammensetzung $C_{28}H_{50}O_8$ (Öl), nach Verseifung $C_{22}H_{44}O_5$ (Fp = 157 bis $158^\circ C$). Diese Trihydroxysäure konnte mit Jodwasserstoff zur Docosansäure reduziert werden; mit Perjodsäure entstand eine Aldehydsäure, die sich durch Oxidation in Korksäure überführen ließ. Das andere Bruchstück war der flüssige 5-Hydroxytetradecanaldehyd. / Biochemistry 4, 1390 (1965) / -Hö. [Rd 407]