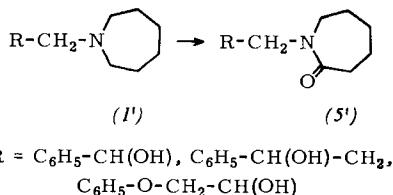


umlagert. Durch weitere Dehydrierung entsteht über das Di-hydro-oxazolium-Kation das Hydroxylactam (5').

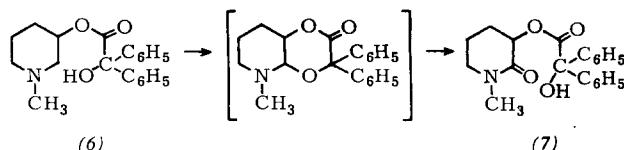
Während bei offenkettigen Aminoalkoholen der Nachweis der Imoniumstruktur (analog zu (2)) indirekt durch die Hydrolyseprodukte gelingt, kann bei einfachen N-heterocyclischen Verbindungen keine Imoniumstruktur gefaßt werden, weil die Stufen sehr rasch durchlaufen werden. Bei N-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydroisochinolinen allerdings, ist mit der Oxazolidin-Bildung eine erhöhte Ringspannung verbunden, weshalb hier die Hydroxyimonium-Form (z. B. (2')) als Salz, oder nach Aufarbeitung im alkalischen Medium als Oxazolidin isoliert werden kann.

Mit diesem relativ stabilen Oxazolidin werden vergleichende Untersuchungen über die Dehydrierungsgeschwindigkeiten bis zur Hydroxylactam-Stufe mit und ohne Zusatz von Dinatrium-ÄDTA zur Hg(II)-acetat enthaltenden Lösung durchgeführt. Auch hier ergibt sich eine raschere Umsetzung mit Hg(II)-ÄDTA.

In Variation der Heterocyclen-Komponente werden aus den Aminoalkoholen (1') die Lactame (5') gewonnen.



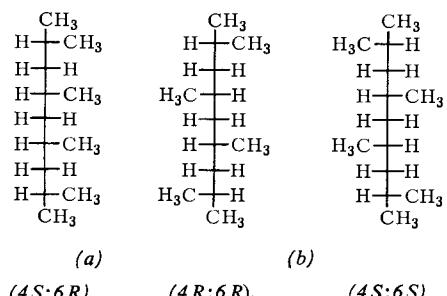
Aus dem Ester (6) wird ein Lactam (7) erhalten. Damit ist aber gezeigt, daß der Stickstoff nicht notwendigerweise Brückenkopfatom des intermediären Bicyclus sein muß.



[VB 968]

RUNDSCHAU

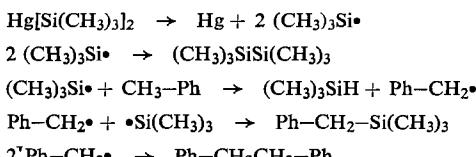
Die Synthese von meso-, racemischem und (–)-(4R:6R)-2,4,6,8-Tetramethylnonan, den einfachsten Modellverbindungen für isotaktisches und syndiotaktisches Polypropylen, beschreiben P. Pino, S. Pucci, E. Benedetti und P. Bucci. Die Synthese begann mit (+)-(R)-2,6,8-Trimethylnonan-4-on und verlief über 2,4,6,8-Tetramethylnonan-4-ol und ein Gemisch



meso, isotaktisch, K_p = 82,5 °C/20 Torr
rac., syndiotaktisch, K_p = 85 °C/22 Torr

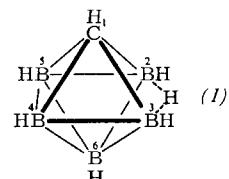
isomerer Olefine zu 2,4,6,8-Tetramethylnonan, dessen beide Diastereoisomeren (*a*) und (*b*) durch Destillation getrennt wurden. / J. Amer. chem. Soc. 87, 3263 (1965) / –Ma. [Rd 388]

Organosilicium-Radikale werden nach Untersuchungen von C. Eaborn, R. A. Jackson und R. W. Walsingham durch Photolyse oder durch Pyrolyse (195 °C, 2 Wochen, Lichtausschluß) von Bis-(trimethylsilyl)-Hg in Toluol gebildet. Dabei entstehen neben den erwarteten Produkten (Hg und Hexamethyl-disilan) Trimethylsilan, Bibenzyl, Benzyltrimethylsilan und einige Polysilanderivate. Unter gleichen Bedingungen entstehen in Benzol Trimethylsilan und Phenyltrimethylsilan. Diese Befunde lassen sich durch folgendes Schema deuten:



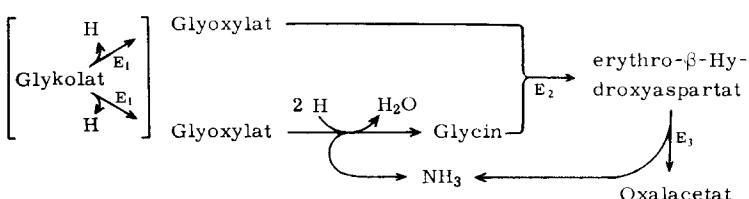
/ Chem. Commun. 1965, 300 / –Ma. [Rd 389]

Monocarbaclovohexaboran (7), das erste Einkohlenstoff-Carbonan, erhielten T. Onak, R. Drake und G. Dunks durch Einwirkung stiller elektrischer Entladung auf 1-Methylpentaboran. 0,15 Mol davon lieferten 13 mg (1), Dampfdruck



503 mm bei 26 °C. NMR- und IR-Spektren sprechen für die Konstitution (1), wobei der Brückenwasserstoff auch zwischen B-2 und B-6 stehen könnte. / J. Amer. chem. Soc. 87, 2505 (1965) / –Ma. [Rd 347]

Einen neuen Weg der Glykolsäure-Verwertung fanden H. L. Kornberg und J. G. Morris in *Micrococcus denitrificans*. Die Bakterien wurden auf [2-¹⁴C]-Glykolat als einziger Kohlenstoffquelle gezüchtet. Erstes Umwandlungsprodukt war Glyoxylat, an weiteren markierten Produkten wurden Glycin, Aspartat, Malat und Glutamat gefunden, erst nach einiger Zeit Phosphoglycerat. Das Schlüssel-Zwischenprodukt war erythro- β -Hydroxyaspartat, womit folgender „ β -Hydroxyaspartat-Stoffwechselweg“ gesichert werden konnte:

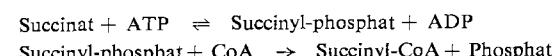


Die Glykolat-Oxidase (E₁) war durch Glykolat zu induzieren. Die Enzyme E₂ und E₃, die die Synthese von β -Hydroxyaspartat bzw. seine Umwandlung in Oxalacetat katalysieren, waren durch Glykolat und Glyoxylat induzierbar. Glyoxylat-Carboligase und Tartronaldehydsäure-Reduktase waren nur in vernachlässigbar kleinen Konzentrationen anwesend. / Biochem. J. 95, 577 (1965) / –Hö. [Rd 409]

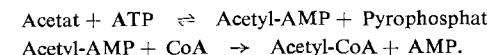
Die Hydrierung von Carbodiimiden zu N,N'-disubstituierten Formamidinen mit $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{BaSO}_4$ und mit Raney-Nickel untersuchte J. C. Jochims. Aliphatische, aromatische und gemischte Carbodiimide nehmen bei katalytischer Hydrierung (Raumtemperatur, Normaldruck) in Äthanol rasch 1 Mol H_2 unter Bildung N,N'-disubstituierter Formamidine (1) auf. Die Ausbeuten liegen meist über 90 %.
 $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{NH}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}' \quad (1)$

Beispiele: N,N'-Dicyclohexylformamidin, $\text{Fp} = 97\text{--}99^\circ\text{C}$, Ausbeute 99 %; N-Isopropyl-N'-cyclohexylformamidin, $\text{Fp} = 69\text{--}71^\circ\text{C}$; 99 %; N,N'-Bis-(benzhydryl)-formamidin, $\text{Fp} = 90\text{--}91^\circ\text{C}$, 99 %; N,N'-Bis-(4-methoxyphenyl)-formamidin, $\text{Fp} = 114\text{--}115^\circ\text{C}$, 50 %. / Chem. Ber. 98, 2128 (1965) / -Ma.
 [Rd 385]

Succinyl-phosphat ist Zwischenprodukt der Biosynthese von Succinyl-Coenzym A aus Succinat, CoA und ATP in *Escherichia coli*, die von der Succinyl-CoA-Synthetase katalysiert wird. J. S. Nishimura und A. Meister konnten folgenden Reaktionsablauf beweisen:



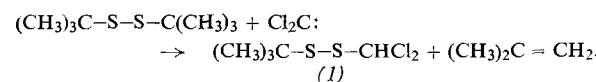
Vier Teilreaktionen sichern dieses Schema: 1. Aus Succinyl-phosphat und CoA wird Succinyl-CoA gebildet; 2. Inkubation des Enzyms mit ADP und Succinyl-phosphat führt zur Bildung von ATP; 3. aus $[\gamma^{32}\text{P}]\text{-ATP}$ und Succinat entsteht markiertes Succinyl-phosphat, das papierchromatographisch identifiziert wurde; 4. das Enzym wird bei der Inkubation mit Succinyl-phosphat phosphoryliert, die Phosphorylierung ist in Gegenwart von CoA oder ADP verhindert. — Die Succinyl-CoA-Synthetase unterscheidet sich demnach von der des Acetyl-CoA, die nach folgendem Schema abläuft:



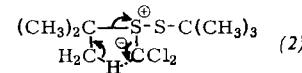
Die carboxylaktivierten Acylderivate bleiben in beiden Fällen enzymgebunden. / Biochemistry 4, 1457 (1965) / -Hö.

[Rd 408]

Die selektive Spaltung einer Kohlenstoff-Schwefel-Bindung in einem Disulfid durch ein Carben beobachteten erstmals S. Searles jr. und R. E. Mann. Die Reaktion von tert.-Butyldisulfid mit Dichlorcarben liefert in 80-proz. Ausbeute tert.-Butyl-dichlormethyldisulfid (1). Die S-S-Bindung bleibt intakt.

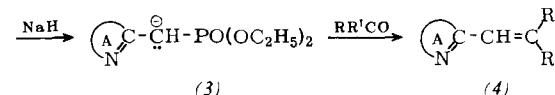
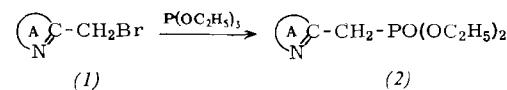


Die Reaktion wird durch Erhitzen der Disulfidlösung in siedendem Glykoldimethyläther mit Na-Trichloracetat durch-



geföhrt. Sie verläuft vermutlich über das Ylid (2). / Tetrahedron Letters 1965, 2899 / -Ma.
 [Rd 382]

Die Synthese basischer heterocyclischer Alkene mit der Horner-Reaktion gelang E. B. Knott. Die Umsetzung der Brommethyl-Verbindungen (1) ($\text{A} = 2\text{-Benzthiazolyl}$ oder 2-Chinolyl) mit $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ liefert (2). Mit NaH erhält man daraus das Anion (3), das mit den verschiedensten Aldehyden und Ketonen zu den Alkenen (4) führt.



Beispiele: $\text{A} = 2\text{-Benzthiazolyl}$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Fp} = 206\text{--}208^\circ\text{C}$; $\text{A} = 2\text{-Chinolyl}$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Fp} = 102\text{--}103^\circ\text{C}$. / J. chem. Soc. (London) 1965, 3793 / -Kü.
 [Rd 416]

LITERATUR

The Electronic Structure of Molecules. A New Approach. Von J. W. Linnett. Verlag Methuen & Co., Ltd., London und J. Wiley & Sons, Inc., New York 1964. 1. Aufl., VII, 167 S., 7 Tab., 25 Abb., £1.50.

Dieses Buch ist offenbar für Chemiestudierende der ersten Semester gedacht; es gibt eine klare und leicht verständliche Einführung in die Theorie der Elektronenstruktur von Molekülen. Mit Abschnitten über Elektronen und Atome sowie die chemische Bindung beginnend, behandelt es zweiatomige und andere kleine Moleküle, organische Moleküle und Reaktionen, freie Radikale, anorganische Verbindungen mit Elementen der höheren Perioden und elektronisch angeregte Zustände.

Wenn dieses schöne Büchlein dem Anfänger aber dennoch nur ungern empfohlen wird, so liegt das lediglich daran, daß der hier beschrittene Weg sehr eigenwillig und einseitig ist: Die Darstellung basiert auf dem Vorschlag von J. W. Linnett, das Lewis-Oktett als Doppelquartett aufzufassen, d. h. die Elektronen mit α -Spin und die Elektronen mit β -Spin nahezu unabhängig voneinander zu betrachten. Diese Hypothese wird mit erstaunlicher Konsequenz und überraschend guten Ergebnissen durchgeführt, der Zusammenhang mit den üblichen Methoden der Quantenchemie (MO- und VB-Methode) bleibt aber unklar. Wer jedoch mit diesen Methoden vertraut ist, wird das Buch mit großem Gewinn lesen und lediglich bedauern, daß die im Vorwort erwähnte Möglichkeit der mathematischen Formulierung von Wellenfunktionen auf Grund der diskutierten qualitativen Vorstellungen nur in den Schlußbetrachtungen des letzten Kapitels gestreift wird.

M. Klessinger [NB 416]

Electrons and Chemical Bonding. Von H. B. Gray. Verlag W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1964. 1. Aufl., XIV, 223 S., zahlr. Abb. u. Tab., broschiert \$4.35, Ln. \$8.80.

Aus der quantentheoretischen Behandlung von Atomen und Molekülen haben sich Vorstellungen entwickelt, die für den Chemiker bei der Diskussion der Struktur und Reaktivität seiner Verbindungen eine große Hilfe, für die Interpretation der Ergebnisse physikalischer Methoden, die in steigendem Maße in der Chemie angewendet werden, aber unerlässlich sind. Immer größerer Wert wird deshalb darauf gelegt, den Chemiker gleich am Beginn seiner Ausbildung mit diesen Vorstellungen vertraut zu machen.

Dieses Ziel verfolgt auch das aus einem Vorlesungskurs für Anfänger hervorgegangene Buch von H. B. Gray. Mit Hilfe von 132 zweifarbigem Abbildungen und 31 Tabellen gibt es eine überaus anschauliche erste Einführung in die Elektronentheorie der chemischen Bindung. In neun Kapiteln werden Atome, zweiatomige, lineare dreiatomige, trigonal ebene, tetraedrische, trigonal pyramidale und gewinkelte dreiatomige Moleküle, organische π -Elektronensysteme und Bindungen mit d-Elektronen behandelt. Im Vordergrund der rein qualitativen Diskussion steht dabei die MO-Theorie, die konsequent, auch für Moleküle wie CH_4 und anorganische Komplexe, durchgeführt wird. Dadurch bedingt werden Begriffe wie „Hybridisierung“ und „einsame Elektronenpaare“ nur gestreift, und unklar bleibt auch, wieso die Überlappung als Maß für die Stärke einer Bindung herangezogen werden kann, obwohl sie bei allen Ableitungen vernachlässigt wird. Nicht unterschieden wird zwischen VB-Strukturen und loka-