

überführt. In diesem Zusammenhang wurde das komplexchemische Verhalten des Triphenylformazans und seiner Derivate, in denen eine Nitrogruppe und eine Methoxygruppe (jeweils in den p-Stellungen der Phenylreste) in den 27 möglichen Anordnungen kombiniert worden waren, gegenüber einigen Schwermetallsalzen untersucht. Es zeigte sich, daß allein Quecksilberacetamid für Organfärbungen geeignete Resultate ergibt. Triphenylformazan selbst reagiert mit Quecksilberacetamid zu einem sehr intensiv blauvioletten Komplex. Mit Hilfe dieser Nachbehandlung ließ sich schon ein 35 Minuten alter experimenteller Herzinfarkt (Ratte, Ligatur des Hauptstammes der linken Coronararterie) nachweisen.

Am menschlichen Herzen verfährt man so, daß man die Blutreste aus den Herzähnchen und den Herzkrankgefäß mit physiologischer Ringerlösung herausspült, dann die Herzkrankgefäß mit einer Lösung von Triphenyltetrazoliumbromid durchspült und schließlich das ganze Herz in die Lösung hängt. Man inkubiert 10 bis 20 Minuten bei 37 °C, spült aus und wiederholt den Prozeß mit der Quecksilberacetamidlösung.

Triphenyltetrazoliumbromid gewinnt man durch Oxidation von Triphenylformazan mit einer Hypobromitlösung.

[VB 978]

Assoziation und Ordnung in binären Systemen aus stellungsisomeren hydroxygruppenhaltigen Alkan-derivaten und unpolaren Mischungskomponenten

G. Geiseler, Leipzig

GDCh-Ortsverband Hamburg, am 8. November 1965 und GDCh-Ortsverband Kiel, am 11. November 1965

Infrarotspektroskopische und thermodynamische Untersuchungen über das Assoziationsverhalten der sich von n-Hexan und n-Octan ableitenden stellungsisomeren Alkohole, Oxime, Carbonsäuren und Hydroperoxide mit jeweils nur einer funktionellen Gruppe ergaben, daß die monofunktionell assoziierenden Isomeren bevorzugt Ketten und dreidimen-

sionale Strukturen, die bifunktionell assoziierenden Isomeren hingegen ausschließlich cyclische Dimere und Trimere bilden^[1].

Auch die thermodynamischen Überschußfunktionen ermöglichen einen indirekten Einblick in das Assoziationsverhalten, wie Untersuchungen an den binären Systemen der isomeren Octanole sowie der isomeren Octanoxime mit n-Heptan als Mischungspartner zeigten. Die aus Phasengleichgewichten bestimmten freien Überschußenthalpien lassen lediglich eine merkliche Abhängigkeit von der Stellung der funktionellen Gruppe in der Kette erkennen. Sehr viel deutlicher dagegen sprechen die kalorimetrisch bestimmten Überschußenthalpien: Für sämtliche Oxime liegt der Maximalwert der Überschußenthalpie beim gleichen Molenbruch ($x_{\text{Hept}} \approx 0,55$). Hieraus muß geschlossen werden, daß unverdünnte Oxime ein prinzipiell gleicher Ordnungszustand eignen ist; strukturelle Unterschiede wirken sich nur geringfügig aus.

Für 1-Octanol und 2-Octanol liegt das Maximum der Überschußenthalpie bei $x_{\text{Hept}} \approx 0,65$, für 3-Octanol und 4-Octanol dagegen deutlich verschoben bei $x_{\text{Hept}} \approx 0,75$. Offensichtlich ist der Ordnungszustand der ersten beiden Alkohole (unverdünnt oder in konzentrierten Lösungen) verschieden von dem der beiden anderen Alkohole. Im ersten Fall wird angenommen, daß die Moleküle in den Assoziaten bevorzugt linear, im zweiten Fall dagegen, daß sie parallelliegend verknüpft sind.

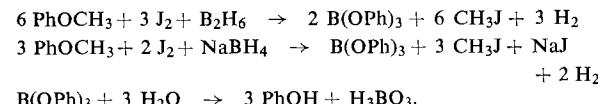
Die durch ein ausgeprägtes Minimum laufenden Überschußentropien der Oxime und Alkohole verhalten sich völlig analog. Sie sprechen dafür, daß sich im Mischungsbereich bis zu $x_{\text{Hept}} \approx 0,95$ die Assoziate im Mittel wie stöchiometrisch einheitliche Komponenten verhalten und beim Mischen das n-Heptan in einen bestimmten Ordnungszustand zwingen. Erst im hochverdünnten Zustand werden die Assoziate aufgebrochen; dies wird besonders bei den Alkoholen durch die dann positiven Überschußentropien sichtbar.

[VB 974]

[1] G. Geiseler, Angew. Chem. 77, 352 (1965). — „Mono-“ und „bifunktionell“ assoziierende Moleküle unterscheiden sich dadurch, daß die assoziierende Gruppe im ersten Fall nur ein Atom mit Akzeptorwirkung, im zweiten dagegen zwei Atome mit Akzeptorwirkung besitzt.

RUNDSCHEAUF

Eine neue Methode zur schnellen Spaltung von Äthern unter milden Bedingungen beschreiben L. H. Long und G. F. Freeguard. Sie basiert auf dem Befund, daß Borane oder Metallborhydride und Halogen, besonders J₂, O—C-Bindungen spalten, wobei O—B- und C—Halogen-Bindungen gebildet werden. Die entstandenen Borate werden bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten vollständig hydrolysiert. Höhere



Borane als Diboran reagieren langsamer. NaBH₄ ist etwas weniger reaktionsfähig als LiBH₄·Br₂ und Halogen-Halogen-Verbindungen, wie JCl, reagieren stärker als J₂, sind aber weniger bequem anzuwenden. Die Äther können symmetrisch, unsymmetrisch, aliphatisch, aromatisch oder cyclisch sein. Die Spaltungsreaktion ist auch präparativ verwendbar: beispielsweise erhält man aus Tetrahydrofuran mit B₂H₆ und J₂ in über 90-proz. Ausbeute 4-Jodbutan-1-ol. / Nature (London) 207, 403 (1965) / — Ma. [Rd 394]

Den „trans-Effekt“ von Liganden in planar-quadratischen Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen, d. h. die Tatsache, daß ein Ligand den Ersatz des ihm trans-ständigen Liganden mehr erleichtert als den cis-ständiger, prüften J. R. Durig,

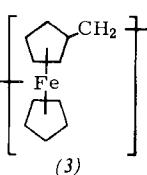
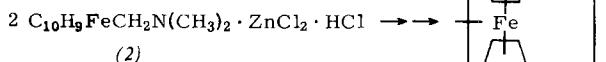
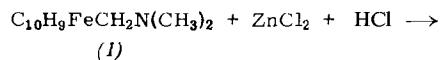
R. Layton, D. W. Sink und B. R. Mitchell. Sie ermittelten aus IR-Spektren von cis- und trans-Palladium(II)-Komplexen PdL₂Cl₂ die Abhängigkeit der Pd—Cl-Valenzschwingungsfrequenz vom Liganden L (vgl. Tab.; von den beiden Pd—Cl-Valenzschwingungsfrequenzen der cis-Komplexe sind nur die antisymmetrischen aufgeführt). Auf die Pd—Cl-Bindungen der cis-Komplexe wirkt der trans-Effekt von L, auf die der trans-Komplexe nicht. Aus den Tabellenwerten wird gefolgert, daß der trans-Effekt gesättigter stickstoffhaltiger Verbindungen nur auf elektrostatischer Schwächung der trans-Bindung beruht (die Substitution von H durch elektronenspendende Alkylgruppen bewirkt eine langwellige Verschiebung von $\tilde{\nu}_{\text{Pd}-\text{Cl}}$ gleichsinnig mit zunehmendem trans-Effekt). Die langwellige Verschiebung bleibt aus bei Liganden,

Ligand	NH ₃	CH ₃ NH ₂	C ₂ H ₅ NH ₂	Pyridin	H ₃ CSC ₂ H ₅	3,6-Dithiaoctan
$\tilde{\nu}_{\text{Pd}-\text{Cl}} [\text{cm}^{-1}]$ (trans-Verb.)	333	341	336	358	360	
$\tilde{\nu}_{\text{Pd}-\text{Cl}} [\text{cm}^{-1}]$ (cis-Verb.)	327	317	317	342		323

deren Stickstoff in einem aromatischen System gebunden ist, sowie bei schwefelhaltigen Liganden. Daraus ist zu schließen, daß bei solchen Liganden π -Bindungen mit den d_π-Orbitalen des Metalls für den trans-Effekt mitverantwortlich sind. / Spectrochim. Acta 21, 1367 (1965) / — Hz. [Rd 395]

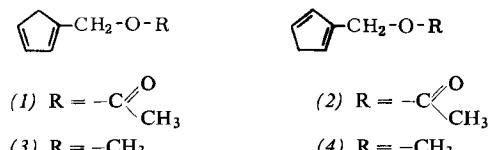
Hydrochinon-Chinon-Redox-Polymeren werden nach K. A. Kun durch Addition von Hydrochinon oder seinen Derivaten an eine vorgebildete Polystyrolmatrix dargestellt. Konventionelle Gel- und Makronetzstyrol-Divinylbenzol-Copolymere wurden mit Bis-(chlormethyl)-äther und einem Friedel-Crafts-Katalysator chlormethyliert und die Reaktionsprodukte in einer zweiten Friedel-Crafts-Reaktion mit Hydrochinon, Benzochinon oder Alkylhomologen dieser Stoffe, oder mit dem Dimethyläther oder mit Diacetoxysterinen des Hydrochinons behandelt. Dabei bilden sich polymere Vinylbenzylhydrochinone. Makronetz-Redoxpolymere sind reaktionsfähiger und stabiler als Harze mit Redoxsystemen auf konventionellen Matrizen vom Geltyp. Die Makronetz-Redoxpolymeren wandeln in ihrer reduzierten Form Eisen(III) in Eisen(II), Cer(IV) in Cer(III), Jod in Jodid um und entfernen gelösten Sauerstoff und Peroxide aus wäßrigen und organischen Flüssigkeiten. In der oxidierten Form werden die Harze durch Titan(III), Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfat, Natriumdithionit, Schwefeldioxid und Natriumhydridoborat reduziert. / J. Polymer Sci. 3A, 1833 (1965) / -Hl. [Rd 419]

Die Selbstkondensation von N,N-Dimethylaminomethyl-ferrrocen (1) in Gegenwart eines ZnCl₂-HCl-Katalysatorsystems führt nach E. W. Neuse und E. Quo zu löslichen Polymeren mit über Methylenbrücken verknüpften Ferrrocenyleneinheiten. Das in der Schmelze hergestellte rohe Kondensationsprodukt hat Zahlenmittel-Molekulargewichte von 4000 bis 8000. Elementaranalyse und IR-Spektrum sowie viscosimetrische Daten zeigen, daß dem Polymerisat Formel (3) zukommt.



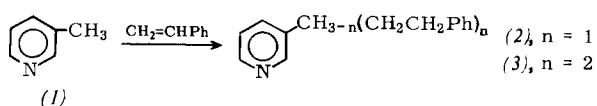
Aus dem Reaktionsgemisch konnte das Zwischenprodukt (2) abgefangen werden. / J. Polymer Sci. 3A, 1499 (1965) / -Hl. [Rd 418]

Fulven mit weniger als 2 % Verunreinigungen entsteht in 74-proz. Ausbeute bei der Reaktion eines Gemisches der Acetoxyethylcyclopentadiene (1) und (2) mit der äquivalenten Menge Triäthylamin. (1) und (2) stellen H. Schaltberger, M. Neuenschwander und D. Meuche aus Cyclopenta-

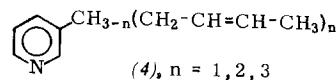


dienylnatrium und Chlormethylacetat bei -30 °C in Tetrahydrofuran dar (Ausbeute 30%). Ein Gemisch von (3) und (4) gibt unter den gleichen Bedingungen kein Fulven. / Helv. chim. Acta 48, 955 (1965) / -Bu. [Rd 437]

Die natriumkatalysierte Alkylierung von 3-Picolin (1) durch Styrol und Butadien gelang Y. I. Chumakov und V. M. Ledovskikh. (1) wurde mit Natrium [0,1 Grammatom auf 1 Mol (1)] unter N₂ zum Sieden erhitzt (145 °C). Man tropfte während 0,5 Std. eine äquimolare Menge Styrol zu und hielt noch 2 Std. unter Rückfluß. Es entstehen die Produkte der Mono- und Dialkylierung [(2), 23,2 % Ausbeute bzw. (3), 17,4 %].



Mit Butadien als Partner wurden neben 35,4 % Mono- und 16,4 % Diaddukt noch 2,4 % des dreifach substituierten Produkts isoliert. Es wurde angenommen, daß diese die Struktur (4) besitzen. (4), n = 1, ließ sich zu n-Amylpyridin reduzieren

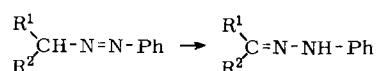


und lieferte beim Ozon-Abbau Acetaldehyd, was auf 1,4-Addition schließen läßt. Daneben wurde IR-spektroskopisch noch eine kleine Menge 1,2-Additionsprodukt nachgewiesen. Die Additionen müssen über in der Methylgruppe metalliertes (1) ablaufen. Die Protonbeweglichkeit war der des 2- und des 4-Isomeren vergleichbar. / Tetrahedron 21, 937 (1965) / -Eb. [Rd 423]

Bei der Biosynthese des Insulins werden die beiden Peptidketten getrennt gebildet und erst dann über die Disulfidbrücken verknüpft. R. E. Humbel verwendete für seine Markierungsversuche die Brockmannschen Inselchen des Anglerfisches. Die Biosynthese des Insulins folgt dem allgemeinen Proteinsynthese-Schema (sie läßt sich z.B. mit Puromycin hemmen) und verläuft vom Amino- zum Carboxyende. Insulin des Anglerfisches enthält drei Prolinreste, einen in der A-Kette („A“) etwa in der Mitte sowie zwei in der B-Kette in Position 2 und 28 („B₂“ und „B₂₈“). Läßt man die Insulinsynthese 8 Std. in Gegenwart von [¹⁴C]-Prolin ablaufen, so ist das Insulin in allen drei Prolinresten gleichmäßig markiert. Am Ende dieser Zeit wird für 15–30 min noch [³H]-Prolin zugegeben, wodurch die Prolinreste im Insulin um so stärker mit Tritium markiert werden, je näher sie dem Carboxyende sind. Im isolierten Insulin war das Verhältnis der Tritiummarkierung zur ¹⁴C-Markierung im B₂₈-Prolin am höchsten, im A-Prolin geringer, im B₂-Prolin am geringsten. Würde das Insulin als eine Peptidkette synthetisiert, die anschließend gespalten wird (Beispiel Chymotrypsin), so hätte die Reihenfolge B₂₈ > B₂ > A oder A > B₂₈ > B₂ sein müssen. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 53, 853 (1965) / -Hö. [Rd 411]

Regulatorische und funktionelle Untereinheiten in der Aspartat-Transcarbamylase fanden J. C. Gerhart und H. K. Schachmann. Die Autoren konnten das Enzym (ATCase, Molgewicht 310000) aus *Escherichia coli* mit p-Mercuribenzoat in zwei Typen von Untereinheiten zerlegen, in zwei vom Molgewicht 96000 und vier vom Molgewicht 30000. Die größeren Untereinheiten waren Träger der gesamten katalytischen Aktivität, aber sie ließen sich nicht mehr durch den Rückkopplungs-(feedback-)Hemmstoff der ATCase, Cytidintriphosphat, hemmen. Die Bindungsstellen für den Hemmstoff sind auf den kleineren Untereinheiten lokalisiert, je zwei pro Untereinheit, wie durch Reaktion mit 5-Bromcytidintriphosphat nachgewiesen wurde. Die Untereinheiten konnten durch Inkubation in Gegenwart von Thioäthanol wieder zum hexameren Enzym kombiniert werden, das die katalytischen und regulatorischen Eigenschaften des nativen allosterischen Enzyms zeigte. / Biochemistry 4, 1054 (1965) / -Hö. [Rd 413]

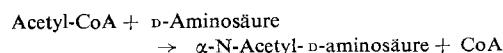
Die Umlagerung von Phenylazoolkanen in Phenylhydrazone untersuchten A. J. Bellamy und R. D. Guthei, und zwar mit radikalischen, basischen und sauren Katalysatoren.



Die Rückreaktion gelang nicht. — Aus Phenylazocyclohexan mit katalytischen Mengen Benzoylperoxid in CHCl₃ oder in Hexan entstehen bei 100 °C nach 24 Std. 54 bzw. 71 % Cyclohexanon-phenylhydrazone. 1-Phenylazobutan liefert in NaOCH₃/CH₃OH durch einständiges Erhitzen unter Rückfluß n-Butyraldehyd-phenylhydrazone in 78-proz. Ausbeute. Mit konz. H₂SO₄ in Äthanol erhält man diese Verbindung schon nach 5 min bei 0 °C in 64-proz. Ausbeute. Alle Umset-

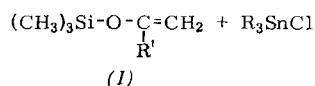
zungen müssen wegen der Autoxidation der Phenylhydrazone unter Luftausschluß durchgeführt werden. Unter den Bedingungen der Fischerschen Indolsynthese (wasserfreies ZnCl₂ bei 180 °C) bilden sich aus den Phenylazoalkanen Indole: aus 1-Phenylazobutan das 3-Äthylindol (46 %), aus 2-Phenylazopropan das 2-Methylindol (27 %). / J. chem. Soc. (London) 1965, 3528 / -Kü. [Rd 417]

Acetyl-CoA:D-Aminosäure-α-N-acetyltransferase reicherten M. H. Zenk und J. H. Schmitt 2000-fach aus Bäckerhefe an. Das Enzym katalysiert die Reaktion



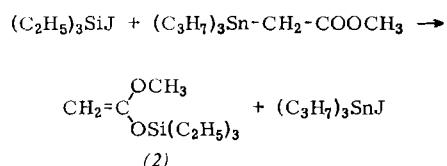
Die Reaktion ist irreversibel, Cofaktoren sind nicht erforderlich. Im Test diente D-Tryptophan als Substrat, Acetyl-CoA wurde aus Acetylphosphat und CoA in situ erzeugt. Das gebildete N-Acetyl-D-tryptophan wurde nach Ausäthern mit p-Dimethylaminobenzaldehyd colorimetrisch bestimmt. Die Reaktion ist spezifisch für die D-Aminosäuren, von denen jedoch Prolin und Asparaginsäure (im Gegensatz zu Asparagine) sehr schlecht reagieren. Das Enzym kann zur präparativen Trennung von D- und L-Aminosäuren eingesetzt werden. Seine biologische Bedeutung ist vermutlich die Entgiftung durch Bindung der D-Aminosäuren. / Biochem. Z. 342, 54 (1965) / -Hö. [Rd 412]

Die Synthese substituierter Vinyl-trialkylsilyläther beschreiben J. I. Baukov, G. S. Burlachenko und I. F. Lutsenko. Trimethylchlorsilan gibt mit α-Trialkylstannyl-ketonen in ausgezeich-



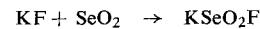
neter Ausbeute α-Alkylvinyl-trimethylsilyläther (I) [mit R' = CH₃, Kp = 92–94 °C/758 Torr, Ausbeute 80 %]. Das

IR-Spektrum zeigt bei 1652 cm⁻¹ eine Bande, die der C=C-Doppelbindung zugeordnet wird. 1-Methoxy-1-triäthylsiloxyäthen (2), Kp = 63–65 °C/7 Torr, entsteht bei der Umsetzung

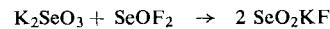


von Tripropylstannyl-essigsäuremethylester mit Triäthyljodilan. / J. organomet. Chemistry 3, 478 (1965) / -Sch. [Rd 431]

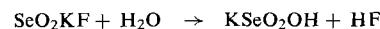
Kalium-dioxofluoroselenat(IV) erhielten R. Paetzold und K. Aurich durch Verschmelzen molarer Mengen KF und SeO₂



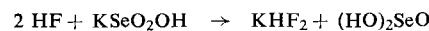
sowie durch Umsetzung von K₂SeO₃ mit SeOF₂.



Kaliumfluoroselenat(IV), eine weiße, kristalline, bei 250 °C unzerstört schmelzende Substanz, ist sehr empfindlich gegen Wasser. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Hydrolyse zeigte, daß dabei Kaliumhydrogenselenit, Kaliumhydrogenfluorid und selenige Säure entstehen. Der eigentlichen Hydrolyse



schließt sich die Umsetzung



an, die offensichtlich durch die besondere Stabilität des KHF₂ verursacht wird. Methanol reagiert mit KSeO₂F analog wie Wasser. / Z. anorg. allg. Chem. 335, 281 (1965) / -Sch. [Rd 434]

LITERATUR

Cyclooctatetraen. Von G. Schröder. Monographie Nr. 73 zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1965. 1. Aufl., VIII, 88 S., mehrere Abb., kartoniert DM 23,-.

Cyclooctatetraen war in den letzten Jahren Gegenstand sowie Ausgangsmaterial zahlreicher Untersuchungen, die nahezu lückenlos in der vorliegenden Monographie referiert werden. Nach einer Beschreibung der Synthesen und einem kurzen Kapitel über die Struktur ist der weitaus längste Abschnitt den chemischen Eigenschaften des Cyclooctatetraens und dessen Derivaten gewidmet. Im einzelnen werden besprochen: Die Reduktions- und Oxidationsprodukte des Cyclooctatetraens, sein Verhalten gegenüber Säuren, Basen und freien Radikalen, die Addukte mit Carbenen, Halogenen und Dienophilen, seine metallorganischen Komplexe, Valenzisomeren, Substitutionsprodukte und Dimeren unter besonderer Berücksichtigung des hieraus darstellbaren Bullvalens. Den Schluß bilden ausgewählte Arbeitsvorschriften für 20 Derivate. Der Autor beschränkt sich auf eine knappe, aber klare Wiedergabe der Literatur, die bis Mitte 1964 berücksichtigt ist. Bedingt durch die Aktualität des Themas verlangen manche Abschnitte bereits heute nach Erweiterung oder Korrektur (Inversion des Cyclooctatetraens, seine Bromierung und die Struktur des Dimeren vom Fp = 53 °C). Jeder, der sich für die ungemein vielseitige Chemie des Cyclo-

octatetraens interessiert, findet hier eine ideale Informationsquelle. Leider steht der Preis des Büchleins nicht im Verhältnis zu seinem Umfang.

W. Roth [NB 461]

Rodd's Chemistry of Carbon Compounds. Herausgegeben von S. Coffey. Vol. I, Part A: General Introduction, Hydrocarbons, Halogen Derivatives. Elsevier Publishing Comp., Amsterdam-London-New York 1964. 2. Aufl., XIX, 569 S., mehrere Abb. und Tab., Einzelpreis Dfl. 80,-.

Die erste Auflage dieser Neuherausgabe von Richters „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ bewährte sich im letzten Dezennium als wertvolle Informationsquelle für rasche, erste Literaturrecherchen. Nur zwei Jahre nach Erscheinen des letzten Bandes dieses Werkes^[1] liegen nun bereits die ersten drei Teilbände der zweiten Auflage vor. Die Neuauflage dieses enzyklopädischen Werkes – angesichts der stürmischen Entwicklung der organischen Chemie ein mutiger Versuch – wird gegenüber der ersten Ausgabe wesentlich erweitert. Bereits der bisher aus zwei Teilen bestehende Band I erscheint nun in sieben Einzelbänden. Es stellt sich die Frage, ob eine solche systematische Darstellung der organischen Chemie, deren Bearbeitung zwangsläufig mehrerer Jahre bedarf, auch in Zukunft mit den zahlreichen

[1] Angew. Chem. 75, 486 (1963).