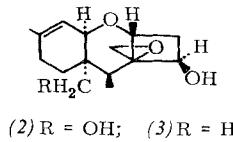
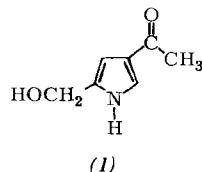


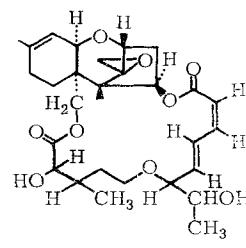
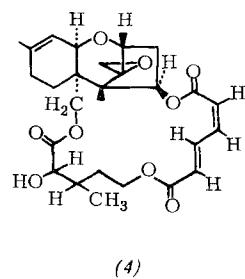
methylpent-2-en-säurelacton (das Anhydromevalolacton) ($C_6H_8O_2$), Roridin A ($C_{29}H_{40}O_9$) die Roridinsäure ($C_{14}H_{22}O_7$), Roridin D ($C_{29}H_{38}O_8$) die Anhydro-epoxy-roridinsäure ($C_{14}H_{20}O_7$), Roridin E ($C_{29}H_{38}O_8$) die Anhydrororidinsäure ($C_{14}H_{20}O_6$) und Verrucarin H ($C_{29}H_{36}O_8$) 5-Hydroxy-3-methylpent-2-en-säurelacton und die Myrotheicinsäure ($C_8H_{10}O_8$). Struktur und Stereochemie der neuen Lactone und Dicarbonsäuren wurden aufgeklärt. Die Konstitution von



Verrucarol (2) und Roridin C (= Trichodermol) (3) ergab sich aus der Verknüpfung mit Trichothecolon und Trichodermatin^[2]. Bei Verrucarol und Trichothecolon wurden zahlreiche Umlagerungsreaktionen beobachtet, von denen einige näher diskutiert wurden. oxidative Abbaureaktionen und partielle Hydrolysen zeigten, daß die obigen Hydrolysepro-

[2] J. Gutzwiller, R. Mauli, H. P. Sigg u. Ch. Tamm, Helv. chim. Acta 47, 2234 (1964); J. Gutzwiller, Ch. Tamm u. H. P. Sigg, Tetrahedron Letters 1965, 4495.

dukte in den ursprünglichen Antibiotika zu makrocyclischen Di- und Triestern vereinigt sind^[3]. So ergaben sich z. B. für die beiden Hauptmetabolite Verrucarin A und Roridin A die Strukturformeln (4) bzw. (5). Diese großgliedrigen Ester stellen einen neuartigen Strukturtyp dar.

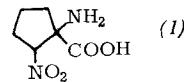


Versuche zur Biosynthese von Verrucarin A und Roridin A mit $[2-^{14}C]$ -Mevalonat ergaben, daß Mevalonat ein biogenetischer Vorläufer des Verrucarols und der Verrucarsäure ist. Abbauversuche zeigten, daß die Radioaktivität der Verrucarsäure ebenfalls an C^2 lokalisiert ist. [VB 983]

[3] J. Gutzwiller u. Ch. Tamm, Helv. chim. Acta 48, 157, 177 (1965); W. Zürcher, J. Gutzwiller u. Ch. Tamm, ibid. 48, 840 (1965); E. Fetz, B. Böhner u. Ch. Tamm, ibid. 48, 1669 (1965).

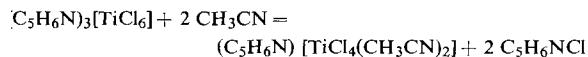
RUNDSCHAU

1-Amino-2-nitrocyclopentancarbonsäure, eine natürlich vorkommende Nitroverbindung, wurde aus Kulturfiltraten von *Aspergillus wentii* isoliert. B. F. Burrows und W. B. Turner haben die Struktur der Säure (1) (Nadeln, Zers. ab $150^\circ C$) durch Abbaureaktionen und spektroskopische Untersuchungen aufgeklärt und die Verbindung über 1-Jod-2-nitrocyclopentancarbonsäure synthetisiert.



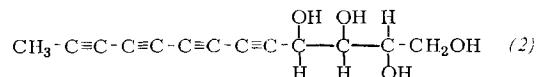
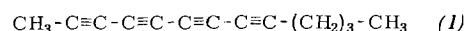
Bis jetzt sind nur sehr wenige Nitroverbindungen in der Natur gefunden worden. (1) hat ungewöhnliche wachstumsregulierende, hemmende Eigenschaften und wirkt als L-Leucin-Antagonist. / J. chem. Soc. (London) org. C 1966, 255 / -De. [Rd 457]

Hexahalogenotitanate(III) gewannen B. T. Russ und G. W. A. Fowles. Sie erhielten das orangefarbene Tripyridiniumsalz ($C_5H_6N_3[TiCl_6]$) aus $TiCl_3$ und überschüssigem wasserfreiem Pyridiniumchlorid. Den Überschuß entfernen sie mit $CHCl_3$ bei Zimmertemperatur. Das Salz entsteht ebenfalls aus Pyridiniumchlorid und $(CH_3CN)_3TiCl_3$ in $CHCl_3/CH_3CN$. Aus Tetraäthylammoniumchlorid oder -bromid und $(CH_3CN)_3TiCl_3$ wurden $[(C_2H_5)_4N][TiCl_4(CH_3CN)_2]$ bzw. das Tribromochlorosalz erhalten. $(CH_3CN)_3TiBr_3$ und $[(C_2H_5)_4N]Br$ geben das Tetrabromosalz. $(C_5H_6N_3)[TiCl_4Br_2]$ bildete sich aus $(C_5H_5N)_3TiBr_3$ und flüssigem wasserfreiem Chlorwasserstoff. $(C_5H_6N_3)[TiCl_6]$ hat eine orthorhomatische Elementarzelle mit $a = 16,0$, $b = 16,8$, $c = 20,8 \text{ \AA}$. Die Verbindung wird bereits von Nitrobenzol oxidiert. In Acetonitril löst sie sich mit grüner Farbe. Ihr diffuses Reflexionsspektrum entspricht fast völlig dem des $[(C_2H_5)_4N][TiCl_4(CH_3CN)_2]$. Offenbar tritt eine reversible Dissoziation ein nach



Beim Verdampfen des Acetonitrils wird das Hexachlorotitanat(III) zurückgewonnen. / Chem. Commun. 1966, 20 / -Kr. [Rd 458]

Das erste Tetraein und das erste Tetraein-tetraol in der Natur fanden Sir E. R. H. Jones, G. Lowe und P. V. R. Shannon in Ätherextrakten der Fermentationslösung von *Fistulina hepatica* (Huds.). Es handelt sich um Trideca-2,4,6,8-tetraein (1), durchscheinende Platten vom $F_p = 25-26^\circ C$, und um 20:3L:4L-Trideca-5,7,9,11-tetraein-1,2,3,4-tetraol (2), silberglänzende Platten vom $F_p = 155^\circ C$ (Zers.), $[\alpha]_D^{24} = +1,8^\circ$.



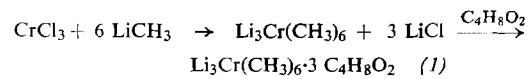
Beide C_{13} -Verbindungen wurden synthetisiert und erwiesen sich mit den Naturstoffen aus Basidiomyceten identisch. / J. chem. Soc. (London), org. C 1966, 139 / -De. [Rd 456]

Die partielle Fluorierung von Methan auf elektrochemischem Wege gelang S. Nagase, K. Tanaka und H. Baba. Sie verwendeten ein Gaseinleitungsrohr aus Polyäthylen mit einem Teflonaufsatzt, der feinste Gasbläschen genau unterhalb der Elektroden erzeugte. Als Elektrolyt diente flüssiger Fluorwasserstoff, mit NaF leitfähig gemacht. Beispielsweise wurden bei einer Stromdichte von 2,2 Amp/dm² (Stromausbeute 45 %) in einem 45-proz. Umsatz 13 % CF_4 , 26 % CHF_3 , 15 % CH_2F_2 und 46 % CH_3F erzeugt. Verbindungen wie C_2F_6 oder C_3F_8 , die bei der Fluorierung von CH_4 in der Gasphase auftreten, konnten nicht nachgewiesen werden. / Bull. chem. Soc. Japan 38, 834 (1965) / -Bu. [Rd 440]

Die Redoxeigenschaften des Ferredoxins aus *Clostridium pasteurianum* prüften E. Sobel und W. Lovenberg. Entgegen bisheriger Ansicht werden bei der Reduktion des oxidierten Ferredoxins zwei Elektronen zugeführt. Bei der durch die Ferredoxin-Reduktase katalysierten Reduktion des Ferredoxins durch NADPH wird ein Mol NADPH pro Mol Ferredoxin benötigt. Umgekehrt reduziert ein Mol Ferredoxin (nach Reduktion mit Licht und Chloroplasten) ein Mol NADP. In der Hydrogenase-Reaktion wird ein Mol H_2 pro Mol oxi-

diertes Ferredoxin aufgenommen. Bei der Reduktion werden zwei Fe³⁺ in Fe²⁺ übergeführt. Weder im oxidierten noch im reduzierten Zustand treten freie Thiolgruppen auf. Das Redoxpotential ist zwischen pH = 6 (-360 mV) und pH = 9 (-496 mV) eine lineare Funktion des pH-Wertes. / Biochemistry 5, 6 (1966) / -Hö. [Rd 461]

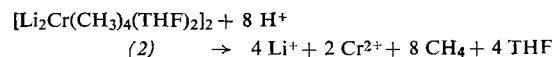
Komplexe Methylchrom-Verbindungen erhielten E. Kurras und J. Otto in Diäthyläther bei -18 °C nach:



Das Dioxan-Addukt (1) entsteht in ca. 45-proz. Ausbeute in Form blutroter, stäbchenförmiger Kristalle; überschüssiges Methylolithium und Lithiumchlorid werden als schwer lösliche Dioxan-Addukte gefällt. (1) ist löslich in Diäthyläther und Dioxan, unlöslich in Hexan; in Benzol tritt bei Zimmertemperatur Zersetzung ein. Der Komplex ist äußerst oxidations- und hydrolyseempfindlich und verbrennt an der Luft. (1) ist nach kryoskopischen Bestimmungen in Dioxan monomer. Das magnetische Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3,75$ B.M. weist auf einen spinfreien Komplex mit d³-Konfiguration hin.

Wird das Reaktionsgemisch aber zum Sieden erhitzt, so bildet sich bei der fraktionierten Dioxanfällung ein gelber, feinkristalliner Niederschlag, der nach Umkristallisation aus Te-

trahydrofuran aus dem dimeren Dilithium-tetramethylchromat(II)-Tetrahydrofuran-Addukt (2) besteht. Wasser und andere protonenaktive Lösungsmittel hydrolysieren den Komplex (2) augenblicklich nach



Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol erwiesen (2) als Dimeres; ESR-Signale blieben aus. / J. organomet. Chemistry 4, 114 (1965) / -Sch. [Rd 430]

Der einleitende Schritt der Thiaminpyrophosphat-Katalyse bei der Pyruvat-Decarboxylierung ist nicht enzymkatalysiert. Nach J. Ullrich und A. Manschreck läuft die Anionisierung an C-2 des Thiazolrings, die der Anlagerung der Carbonylgruppe vorangehen muß, bereits bei pH = 5 und 38 °C mit einer Halbwertszeit von 3 min ab. Bei höheren pH-Werten ist die Halbwertszeit noch wesentlich kürzer. Bei der Messung des H-D-Austauschs konnte bei pH = 5 keine Katalyse durch die Pyruvat-Decarboxylase aus Hefe festgestellt werden, obwohl das Enzym bei diesem pH-Wert funktionsfähig ist (pH-Optimum ca. 6). Für die kinetischen Messungen wurde die Protonenresonanzspektroskopie herangezogen. Meßgröße war die Intensitätsänderung des Signals $\tau = 0,32$ für das Thiazol-Proton, bezogen auf das praktisch konstante Signal $\tau = 2,06$ für das Pyrimidin-Proton in D₂O. / Biochim. biophysica Acta 115, 46 (1966) / -Hö. [Rd 460]

LITERATUR

Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Band 10, Teil 3 „Stickstoffverbindungen I/3“. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965. 4. Aufl., herausgeg. v. Eugen Müller. XLIII, 971 S., 69 Tab. Subskriptionspreis bis zum Erscheinen des letzten Bandes DM 229,50, bei Einzelbezug DM 255,-[1].

Nachdem im Band XI/1–3 Amine und quartäre Ammoniumverbindungen behandelt wurden, sieht die Neuauflage des Houben-Weyl für die restlichen Stickstoffverbindungen noch drei Bände vor, von denen der dritte Teil als erster erschienen ist. Dieser erfaßt in bewährter Art die Herstellung und Umwandlung von Verbindungen mit mehrfach gebundenem Stickstoff, der wenigstens an einen aromatischen Rest gebunden ist. Die einzelnen Abschnitte – mit Ausnahme der beiden abweichenden Kapitel über Azide und Nitriloxide (s. u.) – wurden von Industriechemikern (Farbenfabriken Bayer) geschrieben, deren Erfahrung für eine zuverlässige Berichterstattung bürgt. Es muß jedoch betont werden, daß – entgegen einem verbreiteten Vorurteil – den behandelten Azo-Verbindungen allgemeine wissenschaftliche Bedeutung kommt, was sich besonders im Inhalt und Stil der Kapitel 1, 4 und 5 ausdrückt. In allen Fällen ist die Literatur der vergangenen 80 (!) Jahre sorgfältig ausgewertet worden (modernen Autoren zur Lektüre empfohlen) und erfreulicherweise bis 1964 berücksichtigt.

1. **Aromatische Diazoniumsalze** (200 S., 35 Tab., R. Pütter). Dieses Kapitel vermittelt einen lebhaften Eindruck von den zahlreichen Reaktionen zur Darstellung von Diazoniumsalzen und dem Einfluß der Bedingungen und Substituenten, wobei auch heterocyclische Diazoniumsalze berücksichtigt sind. Neben den Diazotierungsmethoden werden die direkte Einführung der Diazoniumgruppe, die Oxidation der Arylhydrazine und der Einsatz von Aminderivaten beschrieben. Die Umwandlungen unter Stickstoffabspaltung sind ebenfalls weitgehend erfaßt. Durch Einbau der wichtigsten theoretischen Ergebnisse und zahlreicher Tabellen gewinnt der Artikel zusätzlich.

2. **Diarylazoverbindungen** (244 S., 2 Tab., K. H. Schünemann). Dieses ungewöhnlich umfangreiche Gebiet wird an

geschickt gewählten Beispielen übersichtlich behandelt. Nach der Tautomerie der Hydroxy- und Amino-azoverbindungen werden die vielfältigen Kupplungen der Diazoniumsalze mit Kohlenwasserstoffen, Derivaten der aromatischen Amine und Phenole, die Reaktion zu Polyazoverbindungen und der Aufbau makromolekularer Azoverbindungen beschrieben. Auch wenig beachtete Reaktionen, z. B. die Cu²⁺-katalysierte Reaktion $2 \text{ArN}_2^{\oplus} \rightarrow \text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar} + \text{N}_2$ (Vorländer) finden sich hier, desgleichen die Darstellung von Azoverbindungen aus reaktiven Methylenverbindungen oder Phenolen mit aktiven Aziden, sowie die oxidative Kupplung. Unter Alkylierung und Acylierung von Amino-azoverbindungen wird auch die Darstellung der Reaktivfarbstoffe beschrieben. Auf 22 Seiten finden sich zahlreiche Methoden zum Aufbau der Metallkomplexe von Azofarbstoffen. Dieses Kapitel wird den technisch orientierten Chemiker besonders ansprechen, zumal die Patentliteratur ausgiebig verwertet wurde.

3. **Aromatisch-aliphatische Azo- und Azoxyverbindungen, Arylhydrazone durch Kupplung** (73 S., 6 Tab., E. Enders). Dieses wissenschaftlich interessante Kapitel beschreibt die oxidative Umwandlung von Hydrazonen in Azoverbindungen, sowie die Kupplung mit reaktiven Methylenverbindungen (Japp-Klingemann-Reaktion). Auch ausgefallene Methoden sind berücksichtigt.

4. **Sonstige Arylazoverbindungen** (72 S., 8 Tab., R. Pütter). Unter diesem Titel sind Aryl-diazotate, -diazooäther, -diazosulfonate und -sulfone, -diazocarbonylsäurederivate usw. zusammengefaßt. Die mühsam zu lesende Originalliteratur dieser vielseitigen Stoffgruppe ist hier an charakteristischen Beispielen erläutert.

5. **Formazane** (33 S., 2 Tab., R. Pütter). Die altbekannte Verbindungsklasse hat durch die reversible Überführung in Tetrazoliumsalze und stabile Radikale neue Bedeutung erlangt. Die Vorstellungen über den Ablauf der Synthesen werden kritisch kommentiert.

6. **Aromatische Triazene und höhere Azohomologe** (44 S., 8 Tab., C. Söling). Neben den rein aromatischen Triazenen treten die aromatisch-aliphatischen Triazene wegen ihrer technischen Bedeutung als verkappte Diazoniumsalze hervor, zusammen mit der säurekatalysierten Rück-

[1] Vgl. Angew. Chem. 77, 61 (1965).