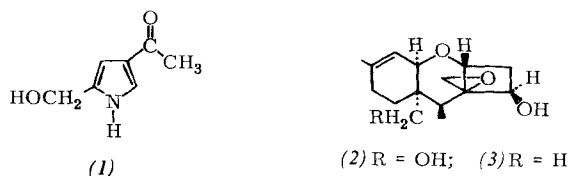
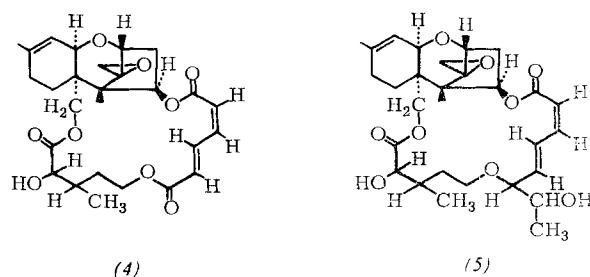


methylpent-2-en-säurelacton (das Anhydromevalolacton) ($C_6H_8O_2$), Roridin A ($C_{29}H_{40}O_9$) die Roridinsäure ($C_{14}H_{22}O_7$), Roridin D ($C_{29}H_{38}O_8$) die Anhydro-epoxy-roridinsäure ($C_{14}H_{20}O_7$), Roridin E ($C_{29}H_{38}O_8$) die Anhydrororidinsäure ($C_{14}H_{20}O_6$) und Verrucarinsäure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



Verrucarol (2) und Roridin C (= Trichodermin) (3) ergab sich aus der Verknüpfung mit Trichothecolon und Trichodermin^[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.



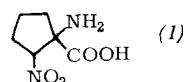
Versuche zur Biosynthese von Verrucarinsäure und Roridin A mit $[2-^{14}C]$ -Mevalonat ergaben, daß Mevalonat ein biogener Vorläufer des Verrucarinsäure und der Verrucarinsäure ist. Abbaueversuche zeigten, daß die Radioaktivität der Verrucarinsäure ebenfalls an C^2 lokalisiert ist.

[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).

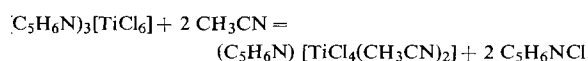
RUNDSCHAU

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.



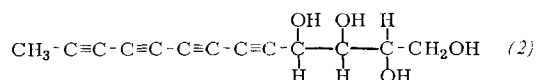
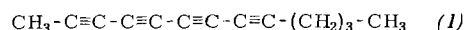
Bis jetzt sind nur sehr wenige Nitroverbindungen in der Natur gefunden worden. (1) hat ungewöhnliche wachstumsregulierende, hemmende Eigenschaften und wirkt als L-Leucin-Antagonist. / *J. chem. Soc. (London) org. C* 1966, 255 / -De. [Rd 457]

Hexahalogenotitanate (III) gewannen B. T. Russ und G. W. A. Fowles. Sie erhielten das orangerote Tripyridiniumsalz ($C_5H_6N_3$)[TiCl₆] aus TiCl₃ und überschüssigem wasserfreiem Pyridiniumchlorid. Den Überschuß entfernten sie mit CHCl₃ bei Zimmertemperatur. Das Salz entsteht ebenfalls aus Pyridiniumchlorid und (CH₃CN)₃TiCl₃ in CHCl₃/CH₃CN. Aus Tetraäthylammoniumchlorid oder -bromid und (CH₃CN)₃TiCl₃ wurden [(C₂H₅)₄N][TiCl₄(CH₃CN)₂] bzw. das Tribromochlorosalz erhalten. (CH₃CN)₃TiBr₃ und [(C₂H₅)₄N]Br gaben das Tetrabromosalz. (C₅H₆N)₃[TiCl₄Br₂] bildete sich aus (C₅H₅N)₃TiBr₃ und flüssigem wasserfreiem Chlorwasserstoff. - (C₅H₆N)₃[TiCl₆] hat eine orthorhombische Elementarzelle mit a = 16,0, b = 16,8, c = 20,8 Å. Die Verbindung wird bereits von Nitrobenzol oxidiert. In Acetonitril löst sie sich mit grüner Farbe. Ihr diffuses Reflexionsspektrum entspricht fast völlig dem des [(C₂H₅)₄N][TiCl₄(CH₃CN)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 Tetraen und das erste Tetraen-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-tetraen (1), durchscheinende Platten vom Fp = $25-26^\circ C$, und um 2,4,6,8-tetraen-1,2,3,4-tetraol (2), silberglänzende Platten vom Fp = $155^\circ C$ (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +1,8$.



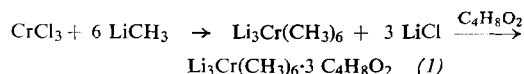
Beide C₁₃-Verbindungen wurden synthetisiert und erwiesen sich mit den Naturstoffen aus Basidiomyceten identisch. / *J. chem. Soc. (London), org. C* 1966, 139 / -De. [Rd 456]

Die partielle Fluorierung von Methan auf elektrochemischem Wege gelang S. Nagase, K. Tanaka und H. Baba. Sie verwendeten ein Gaseinleitungsrohr aus Polyäthylen mit einem Teflonaufsatz, 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 % CF₄, 26 % CHF₃, 15 % CH₂F₂ und 46 % CH₃F erzeugt. Verbindungen wie C₂F₆ oder C₃F₈, die bei der Fluorierung von CH₄ in der Gasphase auftreten, konnten nicht nachgewiesen werden. / *Bull. chem. Soc. Japan* 38, 834 (1965) / -Bu. [Rd 440]

Die Redox Eigenschaften 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 H₂ pro Mol oxidi-

diertes Ferredoxin aufgenommen. Bei der Reduktion werden zwei Fe^{3+} in Fe^{2+} übergeführt. Weder im oxidierten noch im reduzierten Zustand treten freie Thiolgruppen auf. Das Redoxpotential ist zwischen $\text{pH} = 6$ (-360 mV) und $\text{pH} = 9$ (-496 mV) eine lineare Funktion des pH -Wertes. / Biochemistry 5, 6 (1966) / -Hö. [Rd 461]

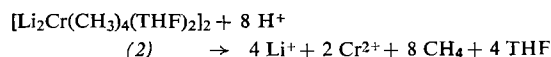
Komplexe Methylchrom-Verbindungen erhielten E. Kurras und J. Otto in Diäthyläther bei -18°C nach:



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 $\mu_{\text{eff}} = 3,75 \text{ B.M.}$ weist auf einen spinfreien Komplex mit d^3 -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. Mannschreck läuft die Anionisierung an C-2 des Thiazolrings, die der Anlagerung der Carbonylgruppe vorangehen muß, bereits bei $\text{pH} = 5$ 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 $\text{pH} = 5$ 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 D_2O . / 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 Azoverbindungen allgemeine wissenschaftliche Bedeutung zukommt, 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. Schün-dehütte). 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 Cu^{\oplus} -katalysierte Reaktion $2 \text{ArN}_2^{\oplus} \rightarrow \text{Ar-N=N-Ar} + \text{N}_2$ (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, -diazotäther, -diazosulfonate und -sulfone, -diazocarbonsäurederivate usw. zusammengefaßt. Die mühsam zu lesende Original-literatur 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. Süling). 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).