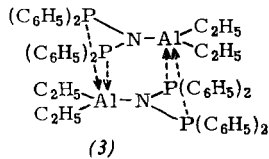
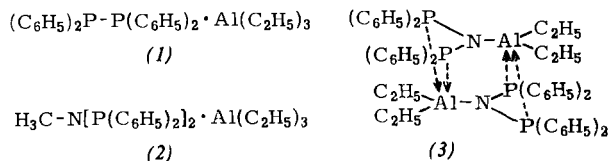
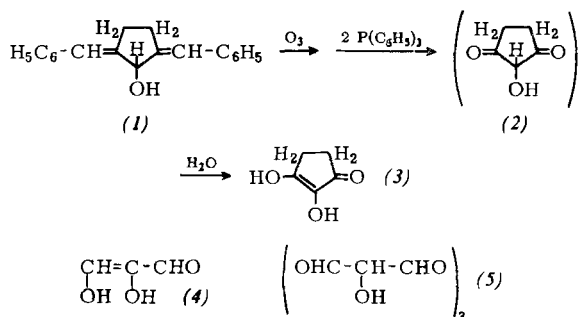


Phosphor-Aluminium-Verbindungen mit pentakoordiniertem Aluminium beschreiben D. F. Clemens, H. H. Sisler und W. S. Brey jr. Triäthylaluminium liefert z. B. mit Tetraphenyldiphosphin oder Bis(diphenylphosphino)-methylamin die Komplexe (1) [Fp = 99–101 °C; Ausb. 60 %] und (2) [Fp = 130–132 °C; Ausb. 80 %]. Aus IR- und NMR-Messungen schließen die Autoren auf pentakoordiniertes Aluminium. Bei der Reaktion von Bis(diphenylphosphino)amin mit Triäthylaluminium entweicht Äthan unter Bildung einer dimeren Verbindung, für die Struktur (3) mit pentakoordiniertem



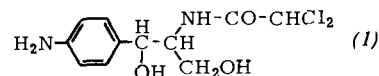
Aluminium vorgeschlagen wird. Die Umsetzung von Tetramethyldiphosphin mit Triäthylaluminium dagegen liefert ein 1:2-Addukt $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [Kp = 102 °C/0,1 Torr] mit normal tetrakoordiniertem Aluminium. Dies wird auf die im Vergleich zu Tetraphenyldiphosphin stärkere Basizität des Tetramethyldiphosphins zurückgeführt. / Inorg. Chem. 5, 527 (1966) / –Sch. [Rd 537]

Ein neuer Weg zu Reduktionen besteht nach G. Hesse, E. Bayer und P. Thieme in der Ozonspaltung zweifach α,β -ungesättigter Alkohole wie (1) in CH_2Cl_2 oder CH_2Cl_2 /Äther bei –78 °C. Alkohole wie (1) sind leicht durch Reduktion von α,α' -Dibenzyliden-ketonen mit Tetrahydridoboraten zugänglich. Die Reduktion des Ozonids gelingt gut mit Triphenylphosphin bei tiefer Temperatur über das 2-Hydroxycyclopentan-1,3-dion (2), das zum Redukton (3) umgelagert wird. Es wurden Triose-redukton (4), Reduktinsäure (3) und 4,5-Dihydropyrogallol mit 41, 36 und 29-proz. Ausbeute



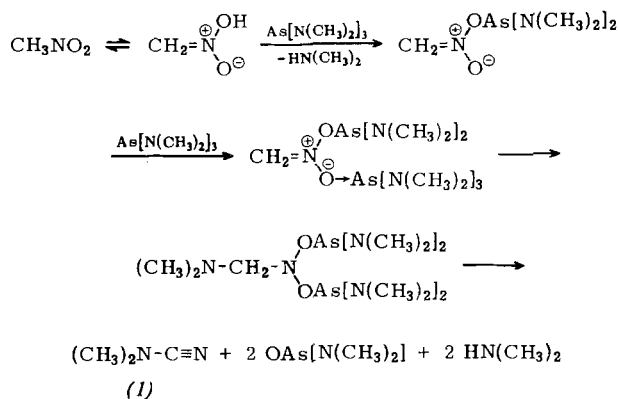
hergestellt. Bei der Synthese von (3) durch Ozonisation in Methanol und anschließende katalytische Hydrierung entsteht das zweifache Halbacetal des Tartronaldehyds, aus diesem bei schonendem Einengen der Lösung trimerer Tartronaldehyd (5). / Chem. Ber. 99, 1810 (1966) / –Ma. [Rd 524]

Chloramphenicol-spezifische Antikörper wurden von R. N. Hamburger bei immunisierten Kaninchen beobachtet. Die Bildung des Antikörpers wurde durch Präzipitin- und Komplementbindungsreaktionen mit „reduziertem Chloramphenicol“, (1), das an Kaninchen-Serumalbumin gekuppelt war, gezeigt. Die Immunisierung der Kaninchen gelang mit (1), das durch Diazotierung an Rinder-Gammaglobulin gekuppelt worden war. Reduziertes Chloramphenicol kuppelt auch mit menschlichem Serumalbumin und liefert ein Antigen zur Bestimmung von Chloramphenicol-Antikörpern.



Durch quantitative Komplementfixierung sind noch $10^{-5} \mu\text{g}$ ($= 4 \times 10^{-14} \text{ mol}$) Chloramphenicol nachweisbar. / Science (Washington) 152, 203 (1966) / –De. [Rd 538]

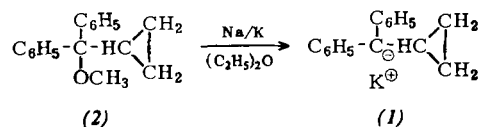
Eine Aminierungs-Dehydratisierungs-Reaktion von Nitromethan mit Tris(dimethylamino)arsin beobachtete H. Weingarten. Tris(dimethylamino)arsin reagiert mit Nitromethan exotherm unter Entwicklung einer großen Menge Dimethylamin und Dimethylcyanamid (1) (80-proz. Ausb.). Möglicher Reaktionsverlauf:



/ Chem. Commun. 1966, 293 –Ma.

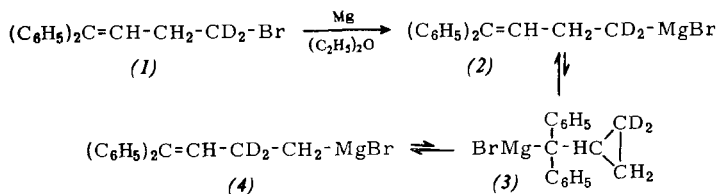
[Rd 523]

Diphenyl - cyclopropylmethyl - kalium (1) wurde von A. Maercker und J. D. Roberts mit Natrium/Kalium-Legierung aus dem Äther (2) gewonnen. Das NMR-Spektrum der THF-Lösung stimmte im Bereich der aromatischen Protonen weitgehend mit dem Spektrum des Triphenylmethyl-lithiums überein. (1) hydrolysierte in praktisch quantitativer Ausbeute zu Diphenyl-cyclopropylmethan. Ein Hinweis auf $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-\text{M}^+$, das im Fall $\text{M} = \text{MgBr}$ zu $> 99,7\%$ im Gleichgewicht vorliegt, wurde bei $\text{M} = \text{K}$ nicht erhalten.



Die tiefrote Farbe der Kalium-Verbindung zeigt eine Delokalisation der negativen Ladung in die Phenylringe an. Bei der geringeren Elektropositivität des Magnesiums reicht der Phenylgruppen-Effekt nicht zur Überwindung der Spannung im Dreiring. Li steht in dieser Hinsicht zwischen K und Mg. Versetzt man die rote ätherische Suspension von (1) mit LiBr, so tritt Entfärbung ein, und Carboxylierung führt zu einer Carbonsäure (Ausb. 72 %), die kein ^1H -NMR-Signal im Cyclopropan-Bereich hat. Ein THF-Zusatz zur ätherischen (1)/LiBr-Lösung brachte die rote Farbe des Diphenyl-cyclopropylmethyl-Anions zurück, und die Carboxylierung ergab ein Carbonsäuregemisch, in dem das Cyclopropan-Derivat überwog. Dies ist das erste Beispiel einer Allylmethyl-Cyclopropylmethyl-Umlagerung durch Variation des Lösungsmittels. / J. Amer. chem. Soc. 88, 1742 (1966) / –Eb. [Rd 531]

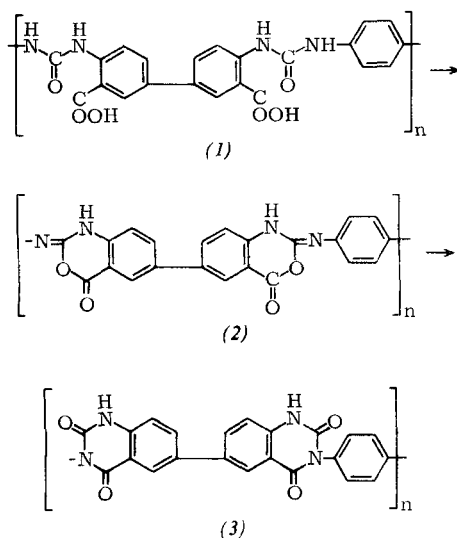
Die **Allylmethyl-Cyclopropylmethyl-Umlagerung** des aus [1,1-D₂]-1-Brom-4,4-diphenyl-3-buten (1) bereiteten Grignard-Reagenses wurde von M. E. H. Howden, A. Maercker, J. Burdon und J. D. Roberts untersucht. Die metallorganische Lösung zeigte ein ¹H-NMR-Spektrum (ätherische Lösung, 20 °C), das einem Gleichgewichtsgemisch gleicher Teile von (2) und (4) entsprach. (3), das als Zwischenstufe anzunehmen ist, kann nur zu < 0,3 % im Gleichgewicht vorhanden sein. Mit CO₂ oder HgBr₂ lieferte das nicht deuterierte System (2) ⇌ (3) ⇌ (4) nur ringoffene Produkte; mit D₂O entstand [4-D]-1,1-Diphenyl-1-buten als einziger deuterierter Kohlenwasserstoff (Ausb. 97 %).



Das Gleichgewicht stellt sich viel rascher ($\tau_{1/2} < 5$ Std. bei 20 °C) ein als bei Fehlen der Phenyl-Substituenten ($\tau_{1/2} = 30$ Std. bei 27 °C). / J. Amer. chem. Soc. 88, 1732 (1966) / -Eb. [Rd 532]

Die **photochemische Bildung von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en und 3-Vinyleyclobuten** beim Bestrahlen ätherischer Lösungen von 1,3-Cyclohexadien wiesen J. Meinwald und P. H. Mazzocchi nach. Die Reaktionsprodukte wurden durch Massen-, NMR- und IR-Spektren identifiziert. Bisher hatte man angenommen, daß sich aus 1,3-Cyclohexadien nur Polymere und 1,3,5-Hexatrien bilden. / J. Amer. chem. Soc. 88, 2850 (1966) / -Kr. [Rd 540]

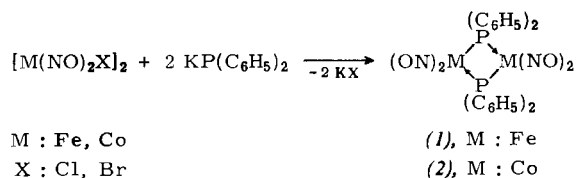
Neue **hochtemperaturbeständige aromatische Polychinazolidione** synthetisierten N. Yoda, R. Nakanishi und M. Kurihara. Durch Kondensation von aromatischen Diisocyanaten, z. B. *p*-Phenylendiisocyanat, mit 4,4'-Diamino-3,3'-biphenyldicarbonsäure in der Schmelze oder in Lösung bei Temperaturen bis 180 °C entsteht ein Polyharnstoff (1), der durch Erhitzen auf 230 bis 320 °C im Vakuum unter Cyclodehydratisierung in ein Polymer (2) mit 2-Imino-6*H*-2,3-dihydro[1,3]benzoxazin-6-on-Gruppen übergeht. Weiteres Erhitzen führt zur intramolekularen Umlagerung in das thermodynamisch stabilere Polychinazolidion (3). Das Polymer (3), dessen Struktur durch IR-Analysen bestätigt wurde, zeigt beim Erhitzen in Luft auf 650 °C nur eine Gewichtsabnahme von 20 %. Dieser Gewichtsverlust wird in N₂ erst bei 860 °C erreicht. Die Polychinazolidione sind gegenüber starken Säuren



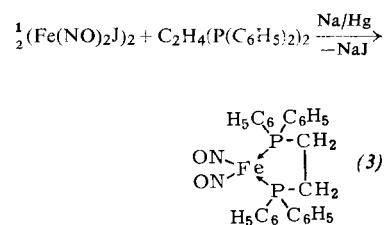
und Alkalien beständig, unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, aber löslich in rauchender Salpetersäure und kalter konz. Schwefelsäure. / J. Polymer Sci. B, Polymer Letters 4, 11 (1966) / -Hl. [Rd 555]

Reaktionsfähige Hochpolymere auf Polystyrolbasis als Träger von Proteinen und Enzymen stellten G. Manecke und H.-J. Förster her. Die Copolymerisation von 4- oder 3-Fluorstyrol mit Methacrylsäure und Divinylbenzol und die nachträgliche Nitrierung ergaben hydrophile, unlösliche, in Methanol gut quellbare Copolymerisate mit Dinitrofluorphenylgruppen. Aus 0,4-proz. Lösungen von 4-Aminobenzoesäure in *N*/10 NaHCO₃ nehmen die Copolymerisate bei Raumtemperatur bis zu 54 % der vorhandenen 4-Aminobenzoesäure auf; Proteine hohen Molekulargewichtes werden dagegen schlecht oder gar nicht gebunden. Die Umsetzung der Copolymerisate mit einer 2-proz. Diastaselösung gelang in *N*/10 NaHCO₃. Die erreichten Enzymaktivitäten wurden durch jodometrische Verfolgung des Stärkeabbaus bestimmt. Die enzymbeladenen Harze behalten beim Aufbewahren unter Phosphatpuffer bei 4 °C über längere Zeit ihre Aktivität bei. / Makromolekulare Chem. 91, 136 (1966) / -Hl. [Rd 554]

Nitrosylverbindungen der Eisenmetalle mit zweizähligen Phosphino-Brückenliganden beschreiben W. Hieber und G. Neumair. So bildet sich aus Dinitrosyleisen-bromid oder Dinitrosylkobalt-chlorid mit (C₆H₅)₂PK in Tetrahydrofuran der

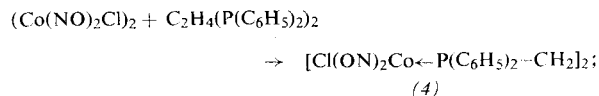


Tetranitrosyl-di- μ -phosphino-dimetall-Komplex (1) bzw. (2). Die Verbindungen sind thermisch außerordentlich beständig; die Kobaltverbindung (2) schmilzt bei 180 °C (Zers.), die Eisenverbindung (1) bei 310 °C. Durch Reduktion von Dinitrosyleisen-jodid mit Natriumamalgam in THF in Gegenwart überschüssigen Äthylen-bis(diphenylphosphins) entsteht hellbraunes kristallines Äthylen-bis(diphenylphosphin)-dinitrosyleisen, für das Struktur (3) vorgeschlagen wird. Durch osmotrische Molekulargewichtsbe-



stimmungen in Benzol konnte für (3) der monomere Bau bestätigt werden.

Die Umsetzung von Dinitrosylkobalt-chlorid mit Äthylen-bis(diphenylphosphin) führt bei äquimolaren Mengen zu einem Zweikernkomplex (4) mit Phosphino-Brücken, mit



überschüssigem Phosphin entsteht bei gleichzeitiger Reduktion mit Natriumamalgam die rotbraune halogenfreie zweikernige Verbindung Co₂(NO)₂[C₂H₄(P(C₆H₅)₂)₂]₃. Von sämtlichen Verbindungen werden die IR-Spektren diskutiert. / Z. anorg. allg. Chem. 342, 93 (1966) / -Sch. [Rd 533]