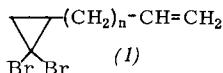
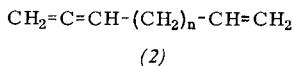


Der Trimethylsilyl-Rest eignet sich als Schutzgruppe aromatischer Amine in metallorganischen Synthesen. Zur Einführung der Schutzgruppe werden die Amine mit C_2H_5MgBr selektiv am Stickstoff dimetalliert und mit $(CH_3)_3SiCl$ in die N,N -bis-trimethylsilylierten Derivate übergeführt. Nach der metallorganischen Umsetzung können die N -ständigen Trimethylsilylgruppen durch Kochen mit Methanol unter Rückfluß abgespalten werden. So setzte D. R. M. Walton *p*-Bromanilin zum N,N -Bis(trimethylsilyl)-*p*-bromanilin ($K_p = 106^\circ C/1,2$ Torr; $n_D^{25} = 1,5140$) um; mit *n*-Butyllithium wurde hieraus durch Halogen-Metall-Austausch die Lithiumverbindung hergestellt. Durch Reaktion mit $(CH_3)_3SiCl$ oder $(C_2H_5)_3GeBr$, oder durch Addition an Benzophenon konnte bei anschließendem Kochen mit Methanol *p*-Trimethylsilyl-anilin (Ausb. = 90 %; $K_p = 102^\circ C/6$ Torr; $n_D^{25} = 1,5348$), *p*-Triäthylgermanyl-anilin (Ausb. = 96 %; $K_p = 94^\circ C/0,4$ Torr, $n_D^{25} = 1,5487$) bzw. *p*-Aminophenyl-diphenylmethanol (Ausb. = 76 %, $F_p = 120-121^\circ C$) erhalten werden. / J. chem. Soc. (London) C 1966, 1706 / -Bu. [Rd 627]

Tricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptan (3a) und Tricyclo[5.1.0.0^{1,3}]octan (3b) synthetisierte L. Skatteböl. (1a) reagiert z.B. in ätherischer Lösung mit Methylolithium zu (2a) ($K_p = 104^\circ C$,



(1)



(2)

(a): n = 2;

(b): n = 3;

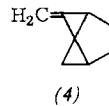
(c): n = 1



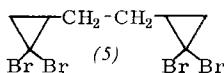
(3a)



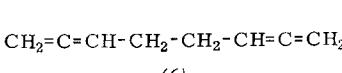
(3b)



(4)



(5)

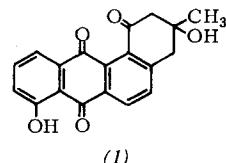


(6)

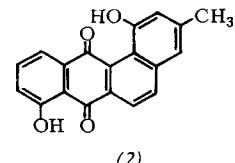
$\nu_{C=C} = 1950 \text{ cm}^{-1}$ und (3a) ($K_p = 108^\circ C$) in 85-proz. Gesamtausbeute. Das Verhältnis (2a):(3a) beträgt bei $-78^\circ C$ 1:1, bei $0^\circ C/5:1$. Entsprechend entstehen aus (1b) in 85-proz. Gesamtausbeute (2b) ($K_p = 64^\circ C/100$ Torr, $\nu_{C=C} = 1950 \text{ cm}^{-1}$) und (3b), während sich aus (1c) in 46-proz. Ausbeute nur (2c) ($K_p = 74^\circ C$, $\nu_{C=C} = 1945 \text{ cm}^{-1}$) bildet. Auch aus Verbindungen wie (5) entstehen neben Diallenen wie (6) ($K_p = 48-50^\circ C/25$ Torr, $\nu_{C=C} = 1960 \text{ cm}^{-1}$) Tricycloheptane wie (4). / J. org. Chemistry 31, 2789 (1966) / -Bu. [Rd 618]

Die Trennung von Zirkonium und Hafnium mit o-Phenylen-bis(dimethylarsin) in einem Arbeitsgang gelang R. J. H. Clark, W. Errington, J. Lewis und R. S. Nyholm. Die Fällungsgeschwindigkeiten der Komplexe $[MX_4 \cdot 2 o\text{-}C_6H_4(As(CH_3)_2)_2]$ ($M = Zr, Hf$; $X = Cl, Br$) unterscheiden sich beträchtlich. Diese Komplexe (Koordinationszahl 8, Symmetrieklasse D_{2d}) erhält man aus den wasserfreien Tetrachloriden in wasserfreiem THF. Auch mit $TiCl_4$ und $TiBr_4$ sind entsprechende Komplexe herzustellen; mit TiF_4 und TiI_4 jedoch wird die Koordinationszahl 8 offenbar nicht mehr erreicht. Die erste Fraktion der fraktionierenden Fällung eines Gemisches der Zirkonium- und Hafniumhalogenide enthielt 35 % des eingesetzten Zirkoniums, aber kein Hafnium. Der Nachteil des Trennungsverfahrens dürfte in der Notwendigkeit von völligem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß liegen. / J. chem. Soc. (London) A 1966, 989 / -Bu. [Rd 617]

Tetragomycin und Tetrangulol, die ersten **Benz[a]anthracchinon-Derivate aus natürlicher Quelle**, haben M. P. Kunstmann und L. A. Mitscher aus *Streptomyces-rimosus*-Kulturen isoliert. Aus einer 3000 l-Fermentation wurden 363 mg Tetragomycin (1), $[\alpha]_D^{25} = 41,8 \pm 3,5^\circ$ (Chloroform), gelbe Kristalle, $F_p = 182-184^\circ C$, sowie 2,41 g Tetrangulol (2),



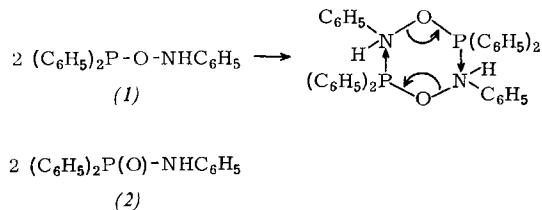
(1)



(2)

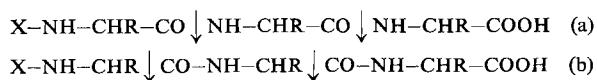
purpurfarbene Nadeln vom $F_p = 189-200^\circ C$, erhalten. Kohlenwasserstoffe mit diesem Ringsystem können als Cancerogene wirken. / J. org. Chemistry 31, 2920 (1966) / -De. [Rd 605]

Die Umlagerung einer $\text{P}-\text{O}-\text{N}$ -Gruppierung nach dem Arbusow-Typ wird erstmals von B. J. W. F. Hibberd und B. L. Tonge vermutet. So geht beispielsweise das aus äquimolaren Mengen Chlor-diphenylphosphin und Phenylhydroxylamin in Benzol in Gegenwart von Triäthylamin oder Pyridin bei $5^\circ C$ hergestellte *N,P,P*-Triphenyl-*O*-phosphino-hydroxylamin (1) spontan und in quantitativer Ausbeute – wahrscheinlich nach einem Sechszenren-Synchronmechanismus –



in *N,P,P*-Triphenylphosphinsäureamid (2) über. Verbindungen des Typs (1) konnten bisher allerdings nicht isoliert werden, lediglich solche des Typs $(RO)_2P-O-N<$. / Chem. and Ind. 1966, 1599 / -Jg. [Rd 607]

Über Methoden zur automatischen Bestimmung der Aminosäuresequenz berichten M. Senn und F. W. McLaugherty. Dabei werden Massenspektren von Peptiden mit Hilfe von Computern ausgewertet. Das Peptid wird am Aminoende mit einer Gruppe X markiert, die N-terminale Bruchstücke leicht zu identifizieren gestattet. Hierfür eignen sich die Trifluoracetyl-Gruppe, Trideuterioacetyl- und CF_3BrCO -Derivate, die auf Grund konstanter Isotopenverhältnisse eine eindeutige Zuordnung der Massenzahlen gestatten. Die Struktur eines linearen Moleküls ist eindeutig festgelegt, wenn man die den eingeführten Rest enthaltenden Bruchstücke identifiziert,



deren mögliche Massenzahlen programmierbar sind. Die Fragmentierung verläuft je nach Peptid fast ausschließlich nach (a) oder (b). / Biochem. biophysic. Res. Commun. 23, 381 (1966) / -Hö. [Rd 583]

Die Synthese von 1,2-Azaboretidin (1) gelang S. Åkerfeldt und M. Hellström durch Reaktion von Aziridin mit Natriumtetrahydridoborat in feuchtem Tetrahydrofuran, oder in trockenem Tetrahydrofuran unter Zusatz von Eisessig [(1), $F_p = 47-48^\circ C$, Ausbeute 70 bzw. 73 %]. Die Verbindung ist relativ toxisch. Ihre Struktur folgt aus NMR- und IR-Spektrum. / Acta chem. scand. 20, 1418 (1966) / -WG. [Rd 606]

Die Reaktivierung von Apoferredoxin gelang R. Malkin und J. C. Rabinowitz. In kristallisiertem Ferredoxin aus *Clostridium pasteurianum* wurden die freien Thiolgruppen mit Mersalyt^[*] blockiert und damit geschützt, wobei die braune Farbe verschwindet. Das Eisen wurde darauf mit dem schwachen Kationenaustauscher Chelex 100 abgetrennt. Die Regenerierung gelang mit Eisen(II)-Salzen und 2-Mercaptoethanol. Wurde das Apoferredoxin noch zusätzlich zur Entfernung von Sulfidionen über Sephadex G 25 filtriert, so war die Renaturierung nur in Gegenwart von Na₂S möglich. / Biochem. biophysic. Res. Commun. 23, 822 (1966) / -Hö.

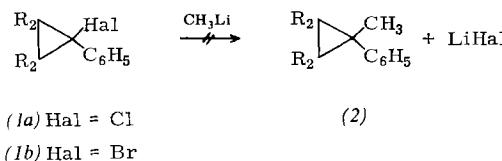
[Rd 582]

Die Stereoselektivität der Addition von Olefinen an Phenyl-halogen-carbenoide ($C_6H_5-CH_2\bar{X}M$) untersuchten G. L. Closs und J. J. Coyle sowie R. A. Moss und R. Gerstl. Sie setzten Benzylidenchlorid oder -bromid mit starken Basen wie K-tert.-Butylat (bei 25 bis 70 °C) oder Methylolithium (bei -40 °C) in Gegenwart von Olefinen um, die weder ein Symmetriezentrum noch eine zur π -Elektronenwolke parallele Spiegelebene hatten. Es entstehen Cyclopropane, in denen das Halogenatom bevorzugt auf der Seite der meistens Methylgruppen steht („anti-Form“ vom Phenyl aus betrachtet; Phenyl- und (in höherem Maße) Halogenreste am Carbenoidkohlenstoff wirken für sich allein syn-dirigierend). Das anti/syn-Verhältnis hängt nicht von der verwendeten Base ab. Zur Erklärung wird eine Wechselwirkung zwischen den Alkylgruppen des Olefins und den Substituenten am

[*] Mersalyl:
 $\sigma\text{-HO}_2\text{C}\text{-CH}_2\text{O}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-NH-CH}_2\text{-CH(OCH}_3\text{)}\text{-CH}_2\text{-HgOH}$

Olefin	(1a)	Verhältnis <i>anti/syn</i>	(1b)
2-Methyl-2-butene	1,5		1,28
cis-2-Buten	3,0		1,35
Cyclohexen	2,0		0,33
1-Buten	1,7		

Carbenoid-Kohlenstoff vor der Bildung des Dreirings angenommen. Verwendet man Methylolithium im Überschuß, so bilden sich neben (1a) auch Dreiringverbindungen (2), ferner Styrol und Cumol. Das Verhältnis dieser Produkte hängt



davon ab, ob das Methylolithium aus CH_3Cl , CH_3Br oder CH_3J dargestellt wurde: die Anwesenheit von J^- führt zu größeren Ausbeuten an (2). Eine Reaktion von (1a) mit CH_3Li zu (2) konnte ausgeschlossen werden. Diese Befunde lassen sich ohne die Annahme einer Carben-Zwischenstufe erklären. (Bis jetzt kennt man allerdings nur stabile Carbenoide mit Li und nicht mit K.) Eine Stereospezifität wird nicht beobachtet, wenn man Cyclopropan-Derivate wie (2) aus Diazoverbindungen erzeugt. / J. org. Chemistry 31, 2759 (1966); Tetrahedron 22, 2637 (1966) / -Bu. [Rd 619]

LITERATUR

Théories moléculaires de la résonance magnétique nucléaire.

Applications à la chimie structurale. Von G. Mavel. Dunod, Paris 1966. 1. Aufl., X, 325 S., 64 Abb., 47 Tab., geh. F. 78.—

In nur wenigen Jahren hat die hochauflösende magnetische Kernresonanz einen wichtigen Platz neben anderen spektroskopischen Methoden in der Chemie einnehmen können. G. Mavel gibt im vorliegenden Buch einen Überblick über diejenigen Arbeiten der letzten Jahre — genauer gesagt seit dem 1959 erschienenem Buch von Pople, Schneider und Bernstein — die sich mit den theoretischen Aspekten der magnetischen Kernresonanz speziell im Hinblick auf die elektronische Struktur organischer Moleküle befassen. Offensichtliches Ziel des Autors war es, für den Chemiker, der die Kernresonanz als ein Hilfsmittel benutzt, eine Brücke zwischen Theorie und Experiment auf diesem sich immer rascher entwickelndem Gebiet zu schlagen.

Die beiden einleitenden Kapitel (20 S.) über die Deutung der magnetischen Kernresonanz auf Grund der Blochschen Gleichungen und über die Einführung der Parameter der chemischen Verschiebung und Kernspinkopplung sind entsprechend knapp gehalten. Im Abschnitt über die chemische Verschiebung (60 S.) werden zuerst die Grundlagen nach der Störungstheorie und der Variationsmethode eingehend dargestellt und dann die semiempirischen Theorien, nach denen bislang die empirischen Daten interpretiert wurden, behandelt. Ähnlich angelegt ist das Kapitel (34 S.) über die indirekte Spinkopplung. Leider wird hier jedoch die neuere Entwicklung der Theorie nach der Methode der Molekülbahnen (*Pople, Santry, Bothner-By*) nur flüchtig erwähnt. Die Analyse der Kernresonanzspektren (72 S.) wird für die einfachen Fälle explizit durchgeführt. Für einige kompliziertere Fälle sind Tabellen angegeben, und auch die Momentenmethode und iterative Verfahren werden erwähnt. In diesem Kapitel findet sich auch eine, allerdings leider nur sehr kurze Behandlung der Spektren von orientierten Molekülen, die in letzter Zeit große Beachtung fanden. Abgeschlossen wird das Buch mit Kapiteln über Mehrquantenübergänge (10 S.), über die theoretischen Aspekte der Doppelresonanz (34 S.) und

die Veränderung der Spektren durch chemischen Austausch
(8 S.).

Die Darstellung hält sich weitgehend an die Originalliteratur, wodurch die Lektüre der mathematisch anspruchsvolleren Kapitel für den Anfänger oft übermäßig erschwert wird. Im Zeichen der anschwellenden Literaturflut – mehr als 1800 Literaturstellen sind zitiert – wird jedoch der auf dem Kernresonanzgebiet Tätige dieses Buch, das den Zugang zur Originalliteratur wesentlich erleichtert, mit Nutzen zu Rate ziehen.

H. Dreeskamp [NB 524]

Mathematics for Quantum Chemistry. Von *J. M. Anderson*

W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1966. 1. Aufl.
X, 154 S., mehrere Abb., \$6.00.

Ein tieferes Verständnis der den Näherungsmethoden der Quantenchemie zugrundeliegenden Prinzipien der Quantenmechanik setzt ein Vertrautsein mit mathematischen Techniken und Begriffen voraus, das für den nicht auf theoretische Chemie spezialisierten Chemiker im allgemeinen nur schwer zu erwerben ist. Andersons „Mathematics for Quantum Chemistry“ ist ein gelungener Versuch, diesen Schwierigkeiten zu begegnen. Diese kurze Einführung in den mathematischen Apparat, der für eine ernsthaftere Beschäftigung mit den Anwendungen der Quantenmechanik auf Probleme der Chemie unerlässlich ist, basiert auf einem Vorlesungskurs, der als Vorstufe für eine Vorlesung über Quantenmechanik gedacht ist. Behandelt werden „orthogonale Funktionen“ einschließlich der Fourier-Reihen und der speziellen Funktionen der Physik (z.B. Kugelfunktionen), „lineare Algebra“ einschließlich linearer Operatoren und deren Matrizendarstellung, sowie in einem Kapitel „Klassische Mechanik“ die Lagrangeschen und Hamiltonschen Gleichungen und knappe Beispiele ihrer Anwendung auf Molekülschwingungen und -rotationen.

Die Darstellung ist sehr frisch und leicht verständlich und wird durch gut ausgewählte Übungsaufgaben ergänzt. Die