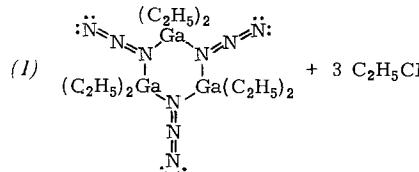
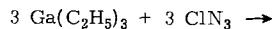


Diäthylgalliumazid (1) stellten *J. Müller* und *K. Dehnicke* in nahezu quantitativer Ausbeute bei der Umsetzung von Triäthylgallium (2) und Chlorazid in Benzol her.

(1) ist eine farblose, wenig hygroskopische, viscose, im Gegensatz zu (2) nicht mehr selbstentzündliche Flüssigkeit, die bei 86 °C/0,1 Torr unzersetzt destilliert werden kann. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergibt das dreifache Molekulargewicht. Im Gegensatz zu

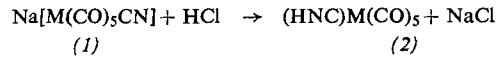


$(C_2H_5)_2AlN_3$ , das mit Wasser explosionsartig zerfällt, wird (1) von Wasser nicht benetzt. Die Substanz ist gegen mechanische Behandlung und rasches Erhitzen mit der freien Flamme unempfindlich. Nach den Schwingungsspektren (IR und Raman) bildet Diäthylgalliumazid einen ebenen Ga-N-Sechsring ( $D_{3h}$ -Symmetrie). / J. organometallic Chem. 7, P1 (1967) / -Sch. [Rd 662]

z. B. durch Mischen von Extrakten aus acetat-induzierten und glucose-reprimierten Zellen, die Existenz eines MDH-Hemmstoffes oder eines MDH-inaktivierenden Proteins oder Enzyms nachzuweisen. Bei der Inaktivierung durch Glucose wird keine MDH ins Medium abgegeben. MDH aus induzierten und „reprimierten“ Zellen ist kinetisch und physikalisch (z. B. durch Chromatographie an DEAE-Cellulose unterscheidbar. / *Europ. J. Biochem.* 1, 21 (1967) / -Hö.

[Rd 679]

Die ersten Metalcarbonylkomplexe der Isocyanwasserstoff-säure (HNC) erhielt R. B. King bei der Umsetzung von  $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}]$  (1) mit (2a),  $\text{M} = \text{Cr}$ ; Zersp. 114–116°C;

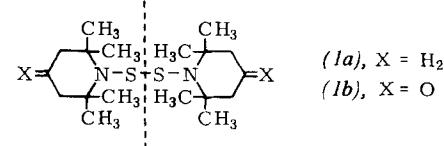


die Kristalle werden durch Sublimation bei 60–90 °C/0,1 Torr gereinigt; Ausbeute 41%. (2b), M = Mo; kein Zersetzungspunkt; Sublimation bei 70–80 °C/0,1 Torr; Ausbeute 13%. (2c), M = W; Zersp. > 105 °C; Sublimation bei 70–90 °C/0,1 Torr; Ausbeute 32%. (2b) ist sehr instabil; es färbt sich bei Zimmertemperatur in einigen Stunden braun. (2c) und (2a) sind wesentlich stabiler, färben sich aber gelegentlich blau (2c) oder gelb (2a). Die Salze (1) erhält man bequem aus Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und Metallhexacarbonyl in Benzol. Aus (1) und  $(CH_3)_3SnCl$  entstehen die farblosen, kristallinen Trimethylzinn-isocyanid-Komplexe  $((CH_3)_3SnNC)M(CO)_5$  (M = Cr, Mo, W). – Spektroskopische Untersuchungen (IR und  $^1H$ -NMR) weisen eindeutig auf das Vorliegen eines HNC-Liganden in (2) hin, der im Gegensatz zur freien HNC (Umlagerung zu HCN) hier durch Komplexbildung stabilisiert ist. / Inorg. Chem. 6, 25 (1967) / –Sch. [Rd 661]

Der Mechanismus der Guerbet-Reaktion wurde an der Reaktion von Benzylalkohol mit Kaliumlactat zu  $\alpha$ -Hydroxy- $\gamma$ -phenylbuttersäure (neben Wasserstoff und Benzoesäure) untersucht und verläuft nach *S. Veibel* und *J. I. Nielsen* wie folgt: Zunächst werden (a) beide Hydroxyverbindungen zu den Carbonylverbindungen dehydriert, welche (b) eine Aldolkondensation mit folgender Wasserabspaltung eingehen. Auf die entstandenen  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketone übertragen (c) die Ausgangsverbindungen Wasserstoff und werden dabei selbst (siehe Schritt (a)) zu Carbonylverbindungen umgewandelt, was zu einer Kettenreaktion Anlaß gibt. Die Kette wird (d) durch eine Cannizarro-Disproportionierung des Benzaldehyds unterbrochen. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der Stufen (a) bis (c) zu (d) ist deshalb für die Ausbeute an  $\alpha$ -Hydroxy- $\gamma$ -phenylbuttersäure entscheidend. Für die Dehydrierungs-Hydrierungs-Reaktion wirken Raney-Ni oder Pd als effektive Katalysatoren, doch verläuft die Reaktion auch ohne diese. Durch Anwesenheit von Kalium-benzylidenpyruvat zu Beginn der Reaktion läßt sich die Reaktion bei 130 statt 160 °C durchführen (die sonst geschwindigkeitsbestimmende Reaktion (a) wird umgangen) und die Wasserstoffentwicklung wird erheblich herabgesetzt. / Tetrahedron 23, 1723 (1967) – Bu. [Rd 675]

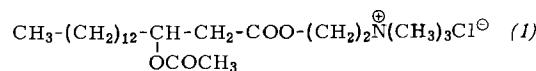
[Rd 675]

Neue stabile Schwefelradikale entstehen nach *J. E. Bennett, H. Sieper und P. Tays* reversibel aus den Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)disulfiden (*1a*) und (*1b*) beim Erwärmen auf 90 bis 150 °C bzw. 140–200 °C.



Das Dreilinien-ESR-Spektrum zeigt eine Hyperfeinaufspaltung von rund 11 Oe und einen g-Faktor 2,0172. (Werte der entsprechenden Nitroxylradikale: ca. 15 Oe und g = 2,0061). (*1a*) ( $F_p = 84-85^\circ C$ ; Ausb. 66%) und (*1b*) ( $F_p = 145-147^\circ C$ ; Ausb. 81%) wurden aus den entsprechend substituierten Piperidinen mit  $SCl_2$  in Dimethylformamid hergestellt; mit  $S_2Cl_2$  entsteht ein chromatographisch trennbares Gemisch der Di- und Trisulfide. In unpolaren Lösungsmitteln (Hexan, Äther) entstehen Tri- bis Pentasulfide. / Tetrahedron 23, 16977-16981 (1967) / -Bu. [Rd 678]

Pahutoxin, das Gift des Blauen Kofferfisches (*Ostracion lentiginosus*), isolierten D. B. Boylan und P. J. Scheuer in kristalliner Form. Sie klärten die Struktur durch alkalischen und sauren hydrolytischen Abbau auf und synthetisierten die Verbindung. Pahutoxin (1),  $F_p = 74-75^\circ C$ ,  $[\alpha]_D^{22} = +3,05^\circ$ .



wurde zu ca. 60 mg pro ausgewachsenem Kofferfisch isoliert. (1) wird von den Fischen bei unsanfter Berührung zusammen mit Schleim ausgestoßen. Fische anderer Art werden durch das Toxin schnell getötet. / Science (Washington) 155, 52 (1967) / -De. [Rd 655]

[Rd 655]