

1. Stufe  $2,612 \pm 0,005$  (2)
2. Stufe  $2,610 \pm 0,006$  (4)
3. Stufe  $2,610 \pm 0,005$  (5)
4. Stufe  $2,611 \pm 0,006$  (3)
5. Stufe  $2,612 \pm 0,004$  (4)

und im Nährmedium der ersten Stufe  $2,613 \pm 0,005$  (4). Ergebnis dieser 5-fachen Potenzierung: der Isotopieeffekt zwi-

schen Zellsaft und Medium muß kleiner als 0,05 % sein. Mit diesem Meßergebnis sind die Transportmodelle der single-file-Diffusion sowie der Komplexkinetik an Carriern in ihrer gegenwärtigen Form nicht verträglich [1]. [VB 103]

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Wägener und Dipl.-Chem. U. Zimmermann  
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung  
1 Berlin 39, Glienicker Straße 100

[1] K. Wägener u. U. Zimmermann, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

## RUNDSCHAU

Zur stereoselektiven Wirksamkeit von Hydrierungskatalysatoren stellten T. J. Howard und B. Morley Untersuchungen an. Die Hydrogenolyse substituierter Benzylalkohole führt an Raney-Ni-Katalysatoren immer zur Retention, an Pd-Katalysatoren immer zur Inversion. Dies wird durch verschiedene Orientierung der OH-Gruppe, einmal zur Oberfläche hin, zum andernmal davon weg, erklärt. Bei der Hydrierung (110 atm; 20°C) von Allylalkoholen wie (1) und (2) (siehe Tabelle) entstehen aber mehr oder weniger vorwiegend *trans*-Alkohole (identifiziert als Phenylurethane). Dies

Katalysator	<i>trans</i> -Hydrierungsprodukt (%) mit:					
	Ni	Ni <sub>2</sub> B	Ru/C	Pt	Rh/C	Pd/C
(1)	98	92	90	87	82	85
(2)	97	91	89	88	86	81

läßt auf eine Koordination der OH-Gruppe zur Katalysatoroberfläche hin, d.h. auf deren Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung und den einsamen Elektronen des Sauerstoffs schließen; zu einer teilweisen Inversion



scheint es erst sekundär zu kommen (die Fähigkeit zur Isomerisierung nimmt allgemein zu in der Reihe Ni < Ru < Pt < Rh < Pd). / Chem. and Ind. 1967, 73 / -Jg. [Rd 739]

**Pyruvat:Ferredoxin-Oxidoreduktase** haben K. Uyeda und J. C. Rabinowitz aus *Clostridium acidii urici* bis zu ca. 90-proz. Reinheit angereichert. Das Enzym katalysiert die Reaktion



X bedeutet Ferredoxin, das durch Rubredoxin, FAD, FMN und künstliche Elektronenakzeptoren wie Benzylviologen ersetzt werden kann. Weiter werden der CoA-abhängige  $^{14}\text{CO}_2$ -Pyruvat-Austausch und die Acetoinbildung aus Pyruvat (in Abwesenheit von Elektronenakzeptoren) katalysiert; es handelt sich vermutlich um ein TPP-Enzym. Bei Einsatz von Substratmengen Enzym in Gegenwart von CoA beobachtet man die Reduktion eines Enzym-Chromophoren bei 410 nm unter Acetyl-CoA-Bildung. Der reduzierte Chromophor kann durch Ferredoxin oder FAD reoxidiert werden. Folgender Reaktionsablauf wird angenommen:

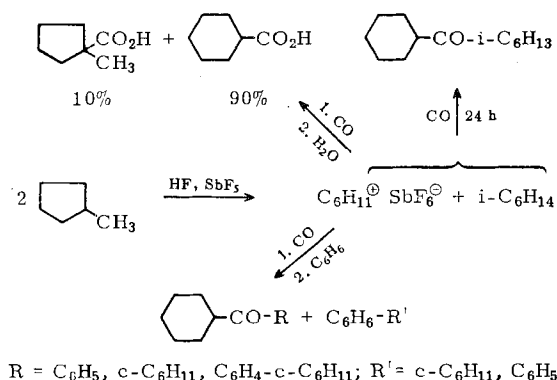
1.  $\text{Pyruvat} + \text{TPP-Enzym}_{\text{ox}} \rightleftharpoons \text{Hydroxyäthyl-TPP-Enzym}_{\text{ox}} + \text{CO}_2$
2.  $\text{Hydroxyäthyl-TPP-Enzym}_{\text{ox}} + \text{CoA} \rightleftharpoons \text{TPP-Enzym}_{\text{red}} + \text{Acetyl-CoA}$
3.  $\text{TPP-Enzym}_{\text{red}} + \text{X} \rightleftharpoons \text{TPP-Enzym}_{\text{ox}} + \text{XH}_2$

/ Federat. Proc. 26, 561 (1967) / -Hö.

[Rd 714]

Durch Elektronenstoß erzeugte ungeladene Bruchstücke aromatischer Moleküle konnten H. Genzel und O. Osberghaus nachweisen. Der Dampf einer zu untersuchenden Substanz (Benzol, Toluol, Fluor- u. Jodbenzol, Azobenzol, Anisol, Biphenyl) wird als Molekularstrahl in eine Vakuumkammer ( $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  Torr) eingelassen, wo ein senkrecht dazu eintretender Elektronenstrahl (200 eV, ca. 10 mA) die Moleküle fragmentiert. Ein Teil der Fragmente gelangt in die Ionenquelle (dort zweiter Elektronenstrahl; 50 eV) eines Massenspektrometers. Auf geeignetem Potential befindliche Netze verhindern, daß Ionen oder Elektronen aus dem Elektronenstoßraum in die Ionenquelle gelangen. Der erste Elektronenstrahl ist mit 32 Hz rechteckförmig moduliert. So können die primär gebildeten neutralen Fragmente von den erst in der Ionenquelle aus den Gasmolekülen gebildeten Partikeln unterschieden werden. Die Ionisierungspotentiale der neutralen Fragmente  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_2$  wurden zu  $9,35 \pm 0,15$  eV,  $9,50 \pm 0,15$  eV und  $9,85 \pm 0,15$  eV gemessen. / Z. Naturforsch. 22a, 331 (1967) / -Hz. [Rd 710]

Die Carbonylierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe in flüssigem Fluorwasserstoff gelingt in übersichtlicher Weise und mit besten Ausbeuten nach einem Verfahren von R. Paatz und G. Weisgerber, indem man der Lösung  $\text{SbF}_5$  zusetzt. Bei 0 bis 20°C nimmt die Lösung bei 1 atm CO innerhalb weniger Minuten die der  $\text{SbF}_5$ -Menge äquivalente CO-Menge auf. In allen Fällen bilden sich zunächst wohl Carbenium-hexafluoroantimonate; aus Cycloalkanen (z.B. Cyclopentan und -hexan; Methylcyclopentan und -hexan) unter Disproportionierung (es entstehen der  $\text{SbF}_5$ -Menge äquivalente Mengen offenkettiger gesättigter Kohlenwasserstoffe), aus Alkanen (z.B. Isopentan) unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung. Je nachdem, ob man dann mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder Alkohol solvolysiert, oder ob man längere Zeit einen Kohlenwasserstoff einwirken läßt, erhält man Carbonsäuren, Carbonsäureester, einfache oder gemischte Ketone, z.B.:



R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-c-C}_6\text{H}_{11}$ ; R' =  $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$

/ Chem. Ber. 100, 984 (1967) / -Jg.

[Rd 751]