

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-

RUNDSCHAU

Zur stereoselektiven Wirksamkeit von Hydrierungskatalysatoren stellten *T. J. Howard* und *B. Morley* Untersuchungen an. Die Hydrogenolyse substituierter Benzylalkohole führte 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). Dieses

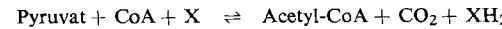
Katalysator	trans-Hydrierungsprodukt (%) mit:					
	Ni	Ni ₂ B	Ru/C	Pt	Rh/C	Pd/C
(1)	98	92	90	87	82	85
(2)	97	91	89	88	86	81

lässt auf eine Koordination der OH-Gruppe zur Katalysatoroberfläche hin, d.h. auf deren Wechselwirkung mit den π -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 acidi urici* bis zur ca. 90-prozentigen Reinheit angereichert. Das Enzym katalysiert die Reaktion:



X bedeutet Ferredoxin, das durch Rubredoxin, FAD, FMNH₂ und künstliche Elektronenakzeptoren wie Benzylviologen ersetzt werden kann. Weiter werden der CoA-abhängige ¹⁴CO₂-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. Pyruvat + TPP-Enzym_{ox} \rightleftharpoons Hydroxyäthyl-TPP-Enzym_{ox} + CO₂
 2. Hydroxyäthyl-TPP-Enzym_{ox} + CoA \rightleftharpoons TPP-Enzym_{red} + Acetyl-CoA
 3. TPP-Enzym_{red} + X \rightleftharpoons TPP-Enzym_{ox} + X₂.

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

[Rd 714]

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]

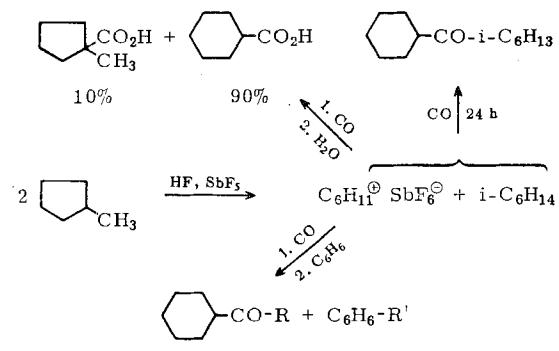
[VB 103]

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Wagener und Dipl.-Chem. U. Zimmermann
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung
1 Berlin 30, Glienicker Straße 100

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

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 ein-tretender 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 C_6H_5 , C_6H_4 und C_6H_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 SbF_5 zusetzt. Bei 0 bis 20 °C nimmt die Lösung bei 1 atm CO innerhalb weniger Minuten die der 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) untr Disproportionierung (es entstehen der SbF_5 -Menge äquivalente Mengen offenkettiger gesättigter Kohlenwasserstoffe), aus Alkanen (z.B. Isopentan) unter H_2 -Entwicklung. Je nachdem, ob man dann mit H_2O oder Alkohol solvolytiert, oder ob man längere Zeit einen Kohlenwasserstoff einwirken lässt, erhält man Carbonsäuren, Carbonsäureester, einfache oder gemischte Ketone, z.B.:



R = C₆H₅, c-C₆H₁₁, C₆H₄-c-C₆H₁₁; R' = c-C₆H₁₁, C₆H₅

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

[Rd 751]