

Modellsysteme bekannt, und ihre Analogie zur Funktion erregungsfähiger belebter Systeme geht verblüffenderweise soweit, daß derzeit „keine biologische Erregungsscheinung bekannt ist, die nicht mit einem kinetischen Modell simuliert werden könnte“ [2].

Augenfälligstes Merkmal aller dieser Systeme ist ein Entweder-oder-Verhalten als Folge der Fähigkeit des Systems, in zwei verschiedenen (stationären) Zuständen zu existieren. Die Modelle sind – wie auch die belebten Systeme – im thermodynamischen Sinne offene Systeme; ein stationärer Zustand stellt sich nur ein, wenn ein Zufluß aus der Umgebung einen Abfluß aus dem System kompensiert. Diese Flüsse werden durch Triebkräfte bewirkt, die ihrerseits Ausdruck eines Energie- oder Potentialunterschiedes sind. Eine Überlagerung der Fluß-Triebkraft-Beziehungen von System und Umgebung sollte es ermöglichen, das beobachtbare Verhalten zu deuten.

Es läßt sich anschaulich zeigen<sup>[3]</sup>, wie z. B. die Überlagerung einer „Umgebungsgeraden“ mit einer nicht-monotonen, N-förmigen Systemcharakteristik zur Existenz von zwei stabilen stationären Zuständen führt, die durch einen dritten instabilen voneinander getrennt sind. Erlaubt die Systemcharakteristik reaktionskinetisch bedingte Verschiebungen relativ zur Umgebungscharakteristik, so läßt sich ein Entweder-oder-Verhalten erklären.

Bei der Nervenzellenmembran ist das Phänomen der Erregbarkeit elektrochemischer Natur<sup>[4]</sup>. Wie die Mehrzahl der Modellsysteme gehört auch das später „Ostwald-Lilliesches

Nervenmodell“ genannte System Fe/HNO<sub>3</sub> in das Gebiet der Elektrochemie<sup>[5]</sup>. Als typische passivierbare Deckschicht-elektrode zeigt Fe in seiner Strom-Spannungscharakteristik den erforderlichen nicht-monotonen Verlauf. Mit dem Fe/HNO<sub>3</sub>-Modell konnten die verschiedensten biologischen Erregungsscheinungen simuliert werden<sup>[6]</sup>. Auch in allen anderen Fällen erweist sich eine nicht-monotone Systemcharakteristik als wesentlich. Zweifellos ist das Auftreten solcher Charakteristiken nicht auf das Fluß-Triebkraft-Paar Strom/Spannung beschränkt. Vielmehr hat man erregungsfähige Systeme zu erwarten, wo immer der nicht-monotone Verlauf einer beliebigen Fluß-Triebkraft-Beziehung als reaktionskinetisches Prinzip auftritt.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 19. Oktober 1967] [VB 105]

[\*] Doz. Dr. W. Seidel

Institut für Physikalische Chemie der Universität  
23 Kiel, Olshausenstraße

[1] Vgl. H. L. Heathcoat, Z. physik. Chem. 37, 368 (1901).

[2] U. F. Franck, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 876 (1964).

[3] U. F. Franck, Z. physik. Chem. N.F. 3, 183 (1955).

[4] A. L. Hodgkin, A. F. Huxley u. B. Katz, J. Physiology 116, 424 (1952).

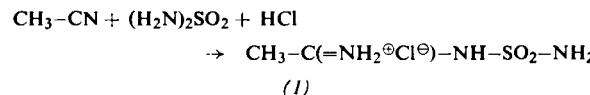
[5] K. F. Bonhoefer, Naturwissenschaften 40, 301 (1953); dort weitere Lit.

[6] U. F. Franck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 535 (1951); Chem.-Ing.-Techn. 38, 612 (1966); dort weitere Lit.

## RUNDSCHEAUS

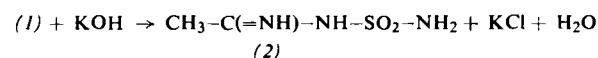
**Die Existenz des Tetrafluorammonium-Kations** dürfte nach K. O. Christe, J. P. Guertin, A. E. Pavlath und W. Sawodny sicher bewiesen sein. Bereits auf Grund der thermischen Beständigkeit und röntgenographischer Daten war für ein 1966 aus einem NF<sub>3</sub><sup>+</sup>AsF<sub>5</sub>/F<sub>2</sub>-Gemisch durch Glimmentladung hergestelltes Addukt NF<sub>3</sub><sup>+</sup>AsF<sub>5</sub><sup>+</sup>F<sub>2</sub> die Struktur NF<sub>4</sub><sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> angenommen worden. Jetzt konnten folgende Beweise für zwei hochsymmetrische Ionen beigebracht werden: Aus dem NMR-Spektrum (94 MHz; CFCl<sub>3</sub> als äußerer Standard; 25 °C, HF-Lösung) folgen δ<sub>As-F</sub> = 69,5 ppm (Q) und J<sub>As-F</sub> = 870 Hz (ähnliche Werte für die Strukturen Ag<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> und NO<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup>) sowie δ<sub>N-F</sub> = -213,5 ppm (T; Halbwertsbreite max. 10 Hz) und J<sub>N-F</sub> = 234 Hz. Das Tripplett und die geringe Halbwertsbreite weisen auf ein symmetrisches elektrisches Feld um den <sup>14</sup>N-Kern hin (I = 1; T<sub>d</sub>); N<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>⊕</sup>, N<sub>2</sub>F<sup>⊕</sup>, NF<sup>⊕</sup>, NF<sub>3</sub><sup>⊕</sup>, u.ä. liefern viel breitere Signale. IR- und Raman-spektroskopisch konnten im Kristall oder in Flußsäure-Lösung alle für AsF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> [709(F<sub>1u</sub>), 687 (A<sub>1g</sub>), 581 (E<sub>g</sub>), 406 (E<sub>1u</sub>), 378 (F<sub>2g</sub>), 147 (F<sub>2u</sub>)] und für NF<sub>4</sub><sup>⊕</sup> [1159 (F<sub>2</sub>), 813-815 (A<sub>1</sub>), 611 (F<sub>2</sub>), 488 (E)] zu erwartenden Banden gefunden werden. Aus den Valenzkraftkonstanten folgt für die N-F-Bindung in NF<sub>4</sub><sup>⊕</sup> ein Bindungsgrad von 0,85. / Inorg. Chem. 6, 533 (1967) / -Jg. [Rd 787]

**Über einen neuen Verbindungstyp des Sulfuryldiamids** berichten D. Zöllner und A. Meuwsen. Beim Einleiten von trockenem HCl in eine kalte Suspension von Sulfuryldiamid in Aceton-



nitril erhält man (1) als geruchlose, nicht hygrokopische Kristalle vom Fp = 160–162 °C (Zers.) in 64-proz. Ausbeute. (1) läßt sich aus heißem Eisessig umkristallisieren, ist in kal-

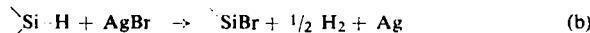
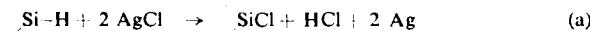
tem, wasserfreiem Methanol gut, in Äther, Essigester, Aceton, HCCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und siedendem CH<sub>3</sub>CN kaum löslich. Die Umsetzung einer kalten methanolischen Lösung



von (1) mit einer ebensolchen Lösung von KOH ergibt in 55-proz. Ausbeute (2) als luftbeständige Kristalle vom Fp = 125–130 °C (Zers.), die aus siedendem CH<sub>3</sub>CN umkristallisiert werden können. (2) ist in kaltem Methanol oder Äthanol löslich und wird von Wasser langsam zu Acetamid und Sulfuryldiamid hydrolysiert. / Z. anorg. allg. Chem. 349, 19 (1967) / -Sch. [Rd 764]

**Mit Dikalium-tetraisothiocyanato-kobalt(II) gelingt der Nachweis Sauerstoff enthaltender organischer Moleküle** umfassender und einfacher als bisher (z.B. mit Eisen(III)-thiocyanat nach CO-Bildung bei 1100–1500 °C über Kohlenstoff). Der Mikrotest (mg-Bereich) beruht nach F. Buscaróns und M. Parreira auf der raschen Blaufärbung des K<sub>2</sub>Co(SCN)<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O im Kontakt mit zahlreichen flüssigen organischen Verbindungen (oder mit festen, die unzersetzt bis zum Schmelzpunkt erhitzt werden können). Nach Prüfung von 500 Verbindungen erwies sich, daß der Test negativ ist bei Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen jeder Art, bei Mercaptanen, Thioäthern, Thionen, Aminen, Heterocyclen und Azoverbindungen. Positiv reagieren Äther, Alkohole und Phenole, Aldehyde und Ketone, Carbonsäuren, Carbonsäure-ester, -amide, -halogenide und -anhydride, Chinone und Nitroverbindungen. Als „O-freie“ Ausnahme reagieren auch Nitrile; Thymol und Furan sowie die Co-Farbreagentien selbst wie Imino-dioxine und α-Nitroso-β-naphthol sind Versager. / Analyt. chim. Acta 37, 490 (1967) / -Jg. [Rd 784]

**Flüchtige Silane lassen sich mit Silberchlorid oder -bromid stufenweise halogenieren, wie R. P. Hollandsworth, W. M. Ingle und M. A. Ring fanden. Chlor- und Bromgermane konnten bereits auf ähnliche Weise hergestellt werden. Dazu läßt man in einer Vakuumapparatur jeweils 1–2,2 mmol Silan über Glaswolle-Silberhalogenid (ca. 22,5 g)-Schichten strömen, die in einem Pyrexrohr auf 90–280 °C erhitzt wurden. Gemäß Gl. (a) oder (b) wurden bisher die in der Tabelle angegebenen Systeme umgesetzt. Die Methode wird jetzt zur Synthese von Disilanen erprobt.**



System	Ausb. (%)	
	monochloriert	dichloriert
$\text{SiH}_4/\text{AgCl}$	38	7,5
$\text{CH}_3\text{SiH}_3/\text{AgCl}$	60,5	8
$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2/\text{AgCl}$	37	18,5
$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}/\text{AgCl}$	39	—
$\text{SiH}_4/\text{AgBr}$	31,5	3
$\text{Si}_2\text{H}_6/\text{AgCl}$	30	(5,5)

/ Inorg. Chem. 6, 844 (1967) / –Jg.

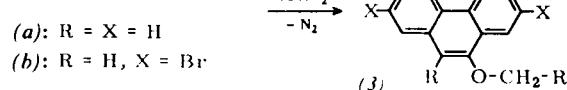
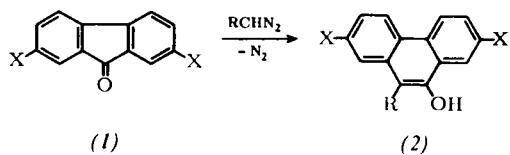
[Rd 786]

**Hexagonaler Diamant, eine neue Kohlenstoffmodifikation, entsteht aus Graphit bei statischem Druck über etwa 130 kbar und oberhalb 1000 °C. Wie F. B. Bundy und J. S. Kasper angeben, muß man von gut kristallisiertem Graphit ausgehen, bei dem die c-Achsen der Kristallite parallel zueinander und zur Kompressionsrichtung angeordnet sind. Bei der Umwandlung steigt der elektrische Widerstand in Richtung der c-Achse des Graphits um ungefähr den Faktor 4, senkrecht dazu um den Faktor 10 bis 200, je nach der Vollkommenheit des Graphitgitters. Die Kristallstruktur des Produktes ist hexagonal mit  $a = 2,52 \text{ \AA}$  und  $c = 4,12 \text{ \AA}$ . / J. chem. Physics 46, 3437 (1967) / –Hz.**

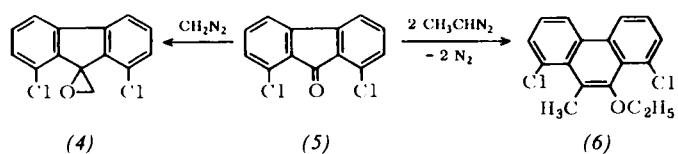
[Rd 782]

**Die Verzerrungen von IR-Banden infolge endlicher spektraler Spaltbreite korrigieren R. N. Jones, R. Venkataraman und J. W. Hopkins mit Hilfe eines mathematischen Verfahrens, das sie „Pseudo-Dekonvolution“ nennen. Man benötigt ein Spektralphotometer mit Digitalausgang, eine Digitalrechenmaschine und zur Aufzeichnung der korrigierten Spektren einen Digital-Analog-Umsetzer. Eine Verzerrung der wahren Spektren kommt dadurch zustande, daß zu der bei einer bestimmten Wellenlänge gemessenen Durchlässigkeit auch Licht benachbarter Wellenlängen beiträgt, in einem durch die Dispersion von Prisma oder Gitter und durch die Spaltbreite bestimmten Ausmaß. Mathematisch ausgedrückt, ist das gemessene Spektrum das Ergebnis der „Konvolution“ (Faltung) des wahren Absorptionsspektrums mit den Spaltfunktionen, d.h. dem Durchlaßgrad des Spals in der Umgebung der Meßwellenlängen. Die Konvolution rückgängig zu machen, ist mathematisch sehr kompliziert. Man kann aber so vorgehen, daß man das gemessene Spektrum nochmals mit der Spaltfunktion (die man als dreieck- oder gaussförmig annimmt) konvolviert, d.h. man integriert das Produkt aus Probendurchlässigkeit und Spaltdurchlässigkeit zweimal mit der Wellenlänge als Integrationsvariable. Das so erhaltene Spektrum weicht in guter Näherung doppelt so stark vom wahren Spektrum ab wie das gemessene. Das wahre Spektrum läßt sich somit rekonstruieren. Das Verfahren wurde an simulierten Spektren (isolierte sowie sich überlappende Banden mit Lorentz-Profil) erprobt. Der Gewinn an Auflösung ist der gleiche wie bei halber spektraler Spaltbreite. / Spectrochim. Acta 23 A, 925, 941 (1967) / –Hz. [Rd 783]**

**Die Ringerweiterung von Fluorenonen zu Phenanthroläthern gelang B. Eistert und M. A. El-Chahawi mit Diazomethan bzw. -äthan. Fluorenon (1a) und Dibromfluorenon (1b)**



reagieren zu Alkoxyphenanthrenen (3) nur bei Verwendung von reinen destillierten Diazomethan- bzw. -äthanlösungen in 90 bzw. 75 % Ausbeute. Wird Diazomethan nach R. F. Schulz et al. aus *N*-Nitroso-*N*-methylurethan in situ erzeugt, so entsteht als Hauptprodukt das nicht alkylierte Phenanthrol (2a) (30 %) neben nur wenig (3a) (1,5 %). 1,8-Dichlorfluorenon (5) reagiert mit Diazoäthan ebenfalls unter Ringerweiterung [(6),  $F_p = 103$ –104 °C], mit Diazomethan da-



gegen zum Epoxid (4) ( $F_p = 240$  °C). / Mh. Chem. 98, 941 (1967) / –WG. [Rd 767]

**Kupfer ist katalytisch aktiver Bestandteil der Cytochrom-c-Oxidase aus Rinderherzmuskel. Der Kupfergehalt des Enzyms war bereits bekannt, doch ließ das unspezifische Redoxverhalten des Kupfers die biologische Funktion strittig erscheinen. P. M. Nair und H. S. Mason konnten das Kupfer mit 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-10-phenanthrolindisulfonsäure („Bathocuproinsulfonsäure“), jedoch nur unter anaeroben Bedingungen in Gegenwart von reduziertem Cytochrom c, unter Verlust der Enzymaktivität entfernen und das Enzym durch Cu(I) reaktivieren. Bei Inkubation des inaktivierten Enzyms mit äquimolekularen Mengen Cu(I)-perchlorat-Acetonitril ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ ) wurde die 3- bis 4-fache Ausgangsaktivität erreicht. Die Annahme, daß die üblichen Enzympräparate einen Kupfer-Unterschluß enthalten, wird dadurch gestützt, daß sich auch unbehandelte Cytochrom-c-Oxidase durch Cu-Acetonitril um ca. den Faktor 3 aktivieren läßt. / J. biol. Chemistry 242, 1406 (1967) / –Hö. [Rd 776]**

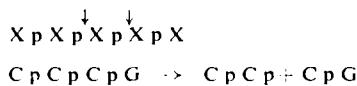
***N*-Acetyl-phenylalanyl-tRNA ist nach J. Lucas-Lenard und F. Lipmann Starter der durch Polyuridylsäure gesteuerten Polyphenylalaninsynthese. Wichtigste Voraussetzung für einen Starter ist anscheinend die blockierte Aminogruppe, da auch Dipeptidyl-tRNA aktiv ist. In intakten biologischen Systemen fungiert *N*-Formylmethionyl-tRNA i.a. als Starter. Im Polyphenylalanin synthetisierenden System aus *Pseudomonas fluorescens* sind bei niedriger (4 mM) Magnesiumionenkonzentration noch zwei weitere Faktoren  $f_1$  und  $f_2$  (aus Ribosomen durch Waschen mit 1 M Ammoniumchlorid gewonnen) am Start beteiligt. Sie binden die *N*-Acetylphenylalanyl-tRNA an die Ribosomen; Cofaktor ist dabei GTP. Diese beiden Faktoren sind nicht identisch mit einer der drei Enzymfraktionen G, T<sub>s</sub>, T<sub>u</sub>, die außerdem zur Polypeptidsynthese nötig sind. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 57, 1050 (1967) / –Hö. [Rd 770]**

**Isotopenaustauschversuche über den Ablauf der enzymatischen Phosphoenolpyruvat (PEP)-Synthese** legen R. A. Cooper und H. L. Kornberg vor. Die von der PEP-Synthase aus *Escherichia coli* katalysierte Reaktion 1) läuft in den Teilschritten 2), 3) und 4) ab.

1. ATP + Pyruvat  $\rightleftharpoons$  AMP + Phosphat + PEP
2. Enzym + ATP  $\rightleftharpoons$  Enzym-Pyrophosphat + AMP
3. Enzym-Pyrophosphat + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  Enzym-Phosphat + Phosphat
4. Enzym-Phosphat + Pyruvat  $\rightleftharpoons$  Enzym + PEP

Die Formulierung der Reaktionen 2), 3) und 4) wird durch folgende Isotopenaustauschreaktionen gestützt: a) <sup>14</sup>C-AMP wird bei Inkubation mit Enzym, MgCl<sub>2</sub> und ATP rasch in ATP eingebaut; ADP beeinflußt diese Reaktion nicht, sie wird durch Fluorid und Äthylendiamintetraacetat (EDTA) gehemmt. b) <sup>32</sup>P-Phosphat wird bei Inkubation mit Enzym, MgCl<sub>2</sub>, AMP und ATP in ATP eingebaut; Pyruvat ist dabei nicht nötig, AMP muß anwesend sein. c) <sup>14</sup>C-Pyruvat wird bei Inkubation mit Enzym, MgCl<sub>2</sub> und PEP in PEP eingebaut; Phosphat, ATP und AMP sind dazu nicht nötig. Diese Reaktion wird nicht durch Fluorid, aber durch EDTA gehemmt. Die Reaktionen 2)–4) verlaufen rascher als die Hinreaktion von 1). Es gibt keinen Hinweis auf eine direkte Phosphatübertragung von ATP auf Pyruvat. / Biochim. biophysica Acta 141, 211 (1967) / –Hö. [Rd 775]

**Micrococcus-Nuclease** hat H. Feldmann auf ihre Eignung zur Sequenzanalyse von Oligonucleotiden hin geprüft. Das (kristallisierte) Enzym spaltet vorwiegend das 5'-terminale Dinucleosiddiphosphat und das 3'-terminale Dinucleosidphosphat ab. Tetranucleotide werden deshalb vor allem in der Mitte gespalten.



Aus Pentanucleotiden entsteht das mittlere Nucleotid mit den beiden terminalen Dinucleotiden. Bei einigen Nucleotidkombinationen werden auch andere Bindungen angegriffen, z.B. erweisen sich die Internucleotidbindungen in ApAp, CpCp und CpG als besonders labil. Übersichtliche Ergebnisse lassen sich anscheinend nur vom Pentanucleotid abwärts erhalten. Bei Heptanucleotiden z.B. sieht es so aus, als ob zuerst Bindungen endonucleolytisch angegriffen und dann die kürzeren Oligonucleotide nach obigem Schema abgebaut würden. Einmal gebildete Dinucleotide scheinen stabil zu sein. Trotz dieser Einschränkungen verspricht das Enzym ein gutes Werkzeug für die Sequenzanalyse zu werden. / European J. Biochem. 2, 102 (1967) / –Hö. [Rd 774]

**Katalase aus menschlichen Erythrozyten kristallisiert in Form von Röhren**, wie elektronenmikroskopische Aufnahmen von N. A. Kiseley, C. L. Shpitzberg und B. K. Vainshtein zeigen. Die Röhrenwände bestehen aus einer monomolekularen Schicht. Der Durchmesser der Röhren beträgt 420 Å, die Wandstärke ca. 65 Å. Die Moleküle (Molekulargewicht 250000) sind in zwei Strängen von je ca. 75–80 Å Breite angeordnet, die parallel zu einer Helix gewickelt sind. So ergibt sich eine Ganghöhe von 150–160 Å; auf eine Windung eines Stranges kommen ca. 23 Moleküle. Die Koordinationszahl der einzelnen Moleküle ist 6. Die untersuchten Kristalle wurden aus 1,5 M Ammoniumsulfat bei pH = 6,5–7 erhalten. Katalase aus Rinderleber kristallisiert unter diesen Bedingungen in der gleichen Form, aber mit etwas anderen Abmessungen. / J. molecular Biol. 25, 433 (1967) / –Hö. [Rd 768]

**Das Dimer-Monomer-Gleichgewicht des Triäthylaluminiums in n-Hexadecan-Lösung** bestimmte M. B. Smith kalorimetrisch in einer dazu entwickelten Apparatur (Dimensionierung: ca. 160 ml n-Hexadecan, einige ml Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; ΔT-Bestimmung mit Widerstandsthermometer auf Zehntausendstel °C) experimentell von 60 bis 150 °C, durch Extrapolation bis 0 und 210 °C. Die Gesamtlösungswärme Q<sub>T</sub> kann rechnerisch in die Dissoziationswärme Q<sub>D</sub> und die Mischungswärme Q<sub>M</sub> (welche linear mit zunehmendem Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Molenbruch abnimmt) zerlegt werden. Der Berechnung der thermodynamischen Daten (Computer-Programm für eine nichtlineare kleinste Fehlerquadrat-Beziehung für Q<sub>T</sub>) liegen folgende Annahmen zugrunde: a) es treten nur Di- und Monomere auf (K<sub>D</sub> = Monomer<sup>2</sup>/Dimer); b) K<sub>D</sub> ist in flüssigem Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und in verschiedenen verdünnten n-Hexadecanlösungen gleich (so verhält sich ein Gemisch aus zwei Kohlenwasserstoffen); c) die Temperaturabhängigkeit von Q<sub>D</sub> ist vernachlässigbar.

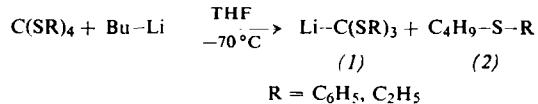
$$\Delta H_D^0 = 16,9_{30} \pm 0,2_{30} \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_D^0 = 32,1_9 \pm 0,6_1 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

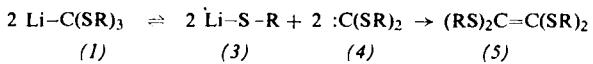
$$\log K_D = 7,03_{44} - 370_{0,4}/T$$

Somit folgen K<sub>D</sub>(0 °C) = 3,072 · 10<sup>-7</sup> und K<sub>D</sub>(210 °C) = 0,2374. Dagegen sind Al(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> und Al(C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>3</sub> nach Molekulargewichtsbestimmungen bei 0 °C schon erheblich dissoziiert. / J. physic. Chem. 71, 364 (1967) / –Jg. [Rd 788]

**Carbanion-Bildung aus Estern der Orthothiokohlensäure** fanden G. A. Wildschut, H. J. T. Bos, L. Brandsma und J. F. Arens bei deren Umsetzung mit Butyllithium in THF bei –70 °C. Durch nucleophilen Angriff auf den Schwefel entstand der metallierte Triester der Orthoameisensäure (1) und



das entsprechende Butylsulfid (2). (1) läßt sich glatt mit Alkyljodid oder Allylbromid alkylieren (CH<sub>3</sub>-C(SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: 88–90 %, Fp = 146–148 °C; CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-C(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: 76 %, Kp = 77–92 °C/0,45 Torr) und mit CO<sub>2</sub>-Gas carboxylieren ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>3</sub>C-COOH: 82 %, Fp = 97–100 °C). Erfolgt keine Alkylierung, so bildet sich Tetrakis(phenylthio oder äthylthio)-äthylen (5) (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 45 %, Fp = 154–156 °C; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: 68 %, Fp = 153–156 °C), wobei Carbene (4) bei dieser Umwandlung Zwischenprodukte sein müssen. Sie entstehen in einer Gleichgewichtsreaktion aus (1) durch Abspaltung von Lithiumthiolat (3). (5) wird nur dann glatt erhalten, wenn (3) durch Alkylierung aus dem Gleichgewicht entfernt wird. (1) läßt sich auch aus Orthothioameisensäureester



und Butyllithium darstellen. / Mh. Chem. 98, 1043 (1967) / –DK. [Rd 755]

**Aliphatische Nitrile in einstufiger Synthese** erhielten J. A. Findlay und C. S. Tang aus Aldehyden. Sechsständiges Kochen einer Lösung von aliphatischen Aldehyden, trimeren Aldehyden oder Aldehyd-Bisulfit-Verbindungen mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und wenigen Tropfen Salzsäure in 95-proz. Äthanol unter Rückfluß ergab das entsprechende Nitril in nahezu quantitativer Ausbeute. Beispiele: n-Octanal → n-Octannitril (83 % Ausbeute); n-Tetradecanal → n-Tetradecannitril (90 %); n-Octadecanalbisulfit → n-Octadecannitril (89 %); trimeres Octadecanal → n-Octadecannitril (87 %). / Canad. J. Chem. 45, 1014 (1967) / –DK. [Rd 758]