

lassen sich Aussagen über die Lebensdauer der Molekülonen und ihr reaktives Verhalten gewinnen. Werden Dämpfe verschiedener Verbindungen gleichzeitig durch das Entladungsröhr geleitet, so geben die Produktverhältnisse Auskunft über die Selektivität der Molekülonen.

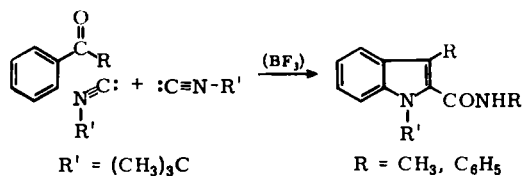
Eine neue Synthese von Indolderivaten

Von B. Zeeh^[*]

Ketone werden durch Lewissäuren wie BF_3 aktiviert (die Polarität der Carbonylgruppe wird stark erhöht) und können mit nucleophilen Partnern reagieren.

Ist das Nucleophil ein Isocyanid, so wird eine Reihe überraschender Reaktionen gefunden, bei denen sich jeweils zwei Moleküle Isocyanid mit einem Molekül Keton umsetzen. Bei Vorhandensein eines aromatischen Ringes werden Indolderivate gebildet.

Aus aromatischen Ketonen wie Acetophenon oder Benzophenon und tert.-Butylisocyanid entstehen 2-Indolcarbonsäure-tert.-butylamide:



Wenn sich der aromatische Substituent in der Isocyanid-Komponente befindet (z.B. Phenylisocyanid), bilden sich hingegen mit aliphatischen Ketonen 2-Indolenin-carbonsäureanilide^[1]. [VB 128]

[*] Dr. B. Zeeh
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] B. Zeeh, *Angew. Chem.* 79, 415 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 453 (1967); *Chem. Ber.* 101, im Druck.

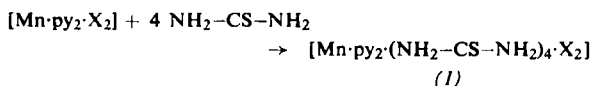
RUNDSCHAU

Aus Säure-Base-Titrationen an Quarzpulvern sowie Pulvern amorphen Kieselgels (Vitreosil) und Flintglases (Teilchengrößen: 20–10, 10–4, 4–2 und 2 μm ; Titration in „entionisiertem“ Wasser mit 0,1 N NaOH und HCl bei 20–22 °C innerhalb 10–15 min) zogen S. S. Jørgensen und A. T. Jensen folgende Schlüsse: Beim Quarz (ca. 2,6 saure Gruppen pro 100 \AA^2) und beim Kieselgel sind die Säure-Base-Eigenschaften praktisch ganz durch die äußere Oberfläche bedingt, d.h. die Protolysekapazität (= Äquivalente verbrauchter Säure oder Base pro 100 g Pulver in einem definierten pH-Bereich) nimmt linear mit der spezifischen Oberfläche zu. Die Titrationen (pH = 3–11) sind S-förmig und können in drei Bereiche gegliedert werden (pH = 3–5, 5–9, 9–11); die flacheren Endbereiche haben die größeren Protolyse- (also Puffer-)kapazitäten und zeigen Hysterese-Effekte. Durch Waschen des Quarzes mit HCl (Entfernen der ca. 0,03 % Fe) wird die Protolysekapazität im sauren Bereich kleiner, im alkalischen größer; durch Waschen mit HF (Entfernen der begrenzt kristallinen Oberfläche) nimmt die Protolysekapazität insgesamt ab. In 1 N NaCl-Lösung ist die alkalische Protolysekapazität größer als in reinem H_2O , und der Pufferbereich liegt bei kleinerem pH-Wert. Zeit- und Hysterese-Effekt sind durch eine der momentanen und reversiblen Acidität überlagerte „latente“ Acidität (Inlösungsgehen von Kieselsäure) bedingt. Flintglas hat eine ganz oberhalb pH = 4,5 liegende und ca. zehnfach größere Gesamt-Protolysekapazität, die aber nicht von der spezifischen Oberfläche abhängt; hier müssen also „innere“ protolytisch aktive Oberflächen existieren. / *J. phys. Chem.* 71, 745 (1967) / –Jg. [Rd 785]

$\text{As}_4(\text{NCH}_3)_6$ hat Adamantanstruktur. Die von H. Nöth et al. angenommene Struktur dieser von ihnen synthetisierten Verbindung wurde von J. Weiss und W. Eisenhuth durch eine Weissenberg-Aufnahme, 3d-Patterson-Synthese und 3d-Fourier-Synthesen bestätigt. Der R-Wert wird mit 0,153 angegeben. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{C}_{2h}^2\text{-P2}_1/\text{n}$ mit den Gitterkonstanten $a = 7,523 \text{ \AA}$, $b = 16,696 \text{ \AA}$, $c = 11,907 \text{ \AA}$, $\beta = 93,1^\circ$ und vier Molekeln in der Elementarzelle. Die vier Arsenatome bilden ein Tetraeder (mittlerer Abstand = $3,271 \pm 0,007 \text{ \AA}$; Kantenlänge des Tetraeders), die sechs Stickstoffatome ein Oktaeder (Kantenlänge $4,110 \pm 0,01 \text{ \AA}$). Beide sind vollkommen regelmäßig, wohingegen die sechs Kohlenstoffatome der CH_3 -Gruppen die Ecken eines stark verzerrten Oktaeders besetzen.

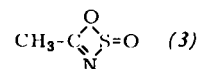
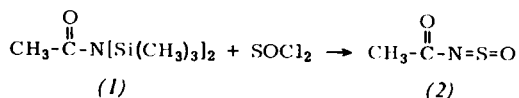
Der mittlere Bindungsabstand Arsen-Stickstoff, 1,867 \AA , stimmt mit dem berechneten von 1,87 \AA gut überein. / *Z. anorg. allg. Chem.* 350, 9 (1967) / –Sch. [Rd 762]

Neuartige Mangan(II)-Komplexe mit der Koordinationszahl 8 erhielten K. C. Dash und D. V. R. Rao bei der Umsetzung von Dihalogeno-bis-pyridinmangan(II)-Komplexen mit Thioharnstoff in Methanol. (1a): $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Fp} = 177^\circ\text{C}$, weiße



Plättchen, die in Alkohol, Nitrobenzol und Aceton löslich sind. Die Verbindung ist in Aceton ein schwacher Elektrolyt, in fester Form paramagnetisch ($\chi = 17770$, $\mu_{\text{eff}} = 6,6 \text{ B.M.}$). (1b): $\text{X} = \text{Br}$, $\text{Fp} = 167^\circ\text{C}$, weiße Plättchen mit den gleichen Eigenschaften wie (1a) ($\chi = 15655$, $\mu_{\text{eff}} = 6,1 \text{ B.M.}$). / *Z. anorg. allg. Chem.* 350, 207 (1967) / –Sch. [Rd 765]

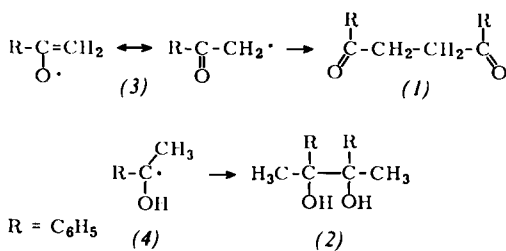
N-Thionylacetamid (2), dessen versuchte Darstellung aus Acetamid und SOCl_2 oder durch „Umthionierung“ bislang nur Acetonitril und SO_2 ergab, wurde von O. J. Scherer und R. Schmitt durch Umsetzung von N-(Bis(trimethylsilyl)-acetamid (1) mit SOCl_2 in 70 % Ausbeute erhalten. (2), der erste Vertreter einer neuen Verbindungsklasse von Thionyl-carbonsäureamiden, ist eine gelbe Flüssigkeit ($\text{Kp} = 36$ bis $37^\circ\text{C}/11 \text{ Torr}$), unlöslich in Petroläther, gut löslich in Äther, CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 , die explosionsartig mit H_2O und Alkoholen reagiert. Eine mögliche Vierring-Struktur (3)



wurde aufgrund der IR-Bande bei 1740 cm^{-1} (C=O) ausgeschlossen. / *Z. Naturforsch.* 22b, 224 (1967) / –DK. [Rd 760]

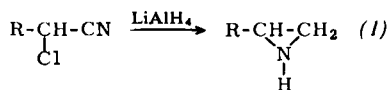
Mono-Na-Acetonitril und homologe Verbindungen, die als Zwischenstufen zahlreicher Kondensationsreaktionen von Nitrilen mit α -H-Atomen oder als Zwischenstufen bei Alkylierungsreaktionen solcher Nitrile angenommen werden, lassen sich nach C. Krüger durch Umsetzung von Na-bis(trimethylsilyl)amid mit Acetonitril oder ähnlichen Nitrilen in Äther bei -40 bis -60°C (zur Vermeidung von Nitril-Selbstkondensation) herstellen. NaCH_2CN addiert sich nur an polare Doppelbindungen (CO , CN), wirkt aber auch als Carbenbildner, besonders in Gegenwart von Cyanidacceptoren. So läßt sich beispielsweise nach dem Erhitzen der Verbindung in Cyclohexan gaschromatographisch Norcaran nachweisen (2 %). / J. organometallic Chem. 9, 125 (1967) / -Ma. [Rd 781]

Eine neue photochemische Reaktion von Acetophenon beschreibt H.-D. Becker. Bei UV-Bestrahlung von flüssigem Acetophenon in Gegenwart katalytischer Mengen Phenol (Hg-Hochdruckbrenner, Pyrexfilter) entsteht in 86-proz. Ausbeute (bezogen auf umgesetztes Acetophenon) 1,2-Dibenzoyläthan (1) neben einem Gemisch stereoisomerer Acetophenonpinakole (2). Methylsubstituierte Acetophenone reagieren in gleicher Weise; Phenol ist, allerdings weniger vorteilhaft, durch einige substituierte Phenole ersetzbar. Das unter Phenolkatalyse photochemisch enolisierte Acetophenon soll zu einem Phenoxy- (3) und einem Semipinacol-Radikal (4) disproportionieren, die zu den Reaktionsprodukten (1) bzw.



(2) dimerisieren. / J. org. Chemistry 32, 2140 (1967) / -Ma. [Rd 777]

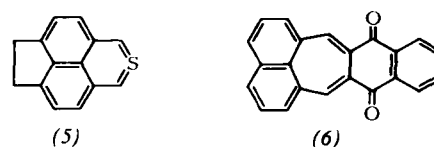
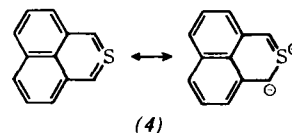
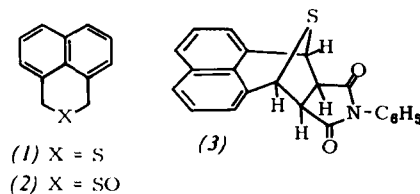
2-Monosubstituierte Aziridine lassen sich nach K. Ichimura und M. Ohta in einer neuen Synthese allgemeiner Bedeutung unter sehr milden Bedingungen darstellen. Die Reduktion von α -Chlornitrilen mit LiAlH_4 bei -5 bis 0°C ergibt in anfänglich exothermer Reaktion das entsprechende Azirin (1) in guten Ausbeuten und ohne Nebenprodukte. So erhält man



beispielsweise 2-(n-Propyl)aziridin aus α -Chlorpentannitril in 82 % Ausbeute ($\text{R} = \text{n-C}_3\text{H}_7$; $\text{Kp} = 114-118^\circ\text{C}$). / Bull. chem. Soc. Japan 40, 432 (1967) / -DK. [Rd 757]

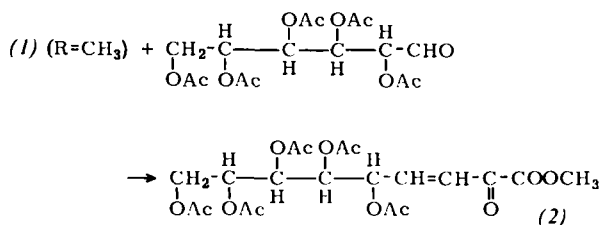
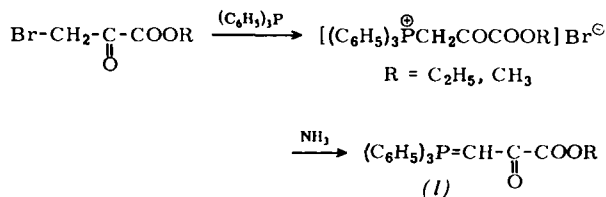
Reaktionsfähige aromatische Heterocyklen mit vierwertigem Schwefel wiesen R. H. Schlesinger und I. S. Ponticello sowie M. P. Cava, N. M. Pollack und D. A. Repella nach. Reaktion von 1,8-Bis(hydroxymethyl)naphthalin mit P_2S_5 in CS_2 ergab das Sulfid (1) (85 %, $\text{Fp} = 102^\circ\text{C}$), dessen Oxidation mit NaJO_4 das Sulfoxid (2) ($\text{Fp} = 230^\circ\text{C}$, Zers.). (2) reagierte in Acetanhydrid mit N-Phenyl-maleinimid zum Diels-Alder-Addukt (3). Das Massenspektrum von (3) enthielt eine Spitze bei $m/e = 184$, die dem Retrodienprodukt Naphtho-[1,8a,8-cd]thiapyran (4) zugeordnet wurde. Analog war, ausgehend von 5,6-Bis(hydroxymethyl)acenaphthen, Acenaphtho[5,5a,6-cd]thiapyran (5) nachweisbar. Das Abfangen von (4) mit Dienophilen bietet einen einfachen Weg zur Dar-

stellung von Pleiaden-Derivaten. So konnte aus (2) und 1,4-Naphthochinon das ungewöhnlich stabile Benzo[l]pleiaden-8,13-chinon (6) in braunen Nadeln vom $\text{Fp} = 247-248^\circ\text{C}$



gewonnen werden. / J. Amer. chem. Soc. 89, 3640, 3641 (1967) / -Ma. [Rd 780]

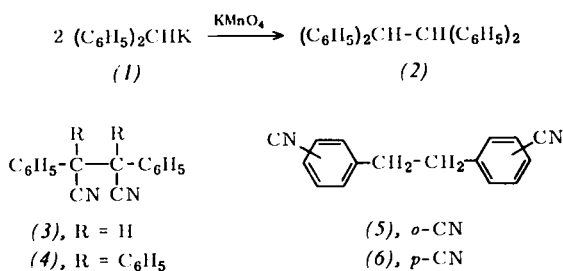
(Triphenylphosphoranylidene)brenztraubensäureester (1) wurden erstmals von Yu. A. Zhdanov und L. A. Uzlova durch Umsetzung von α -Brom-brenztraubensäureestern mit Triphenylphosphin und NH_3 dargestellt ($\text{Fp} = 169-171^\circ\text{C}$).



Wittig-Reaktion von (1) ($\text{R}=\text{CH}_3$) mit D-Galaktosepentaacetat ergab in 52 % Ausbeute Pentaacetyl-3,4-didehydro-3,4-didesoxy-D-galakto-nonulonsäuremethylester (2) ($\text{Fp} = 141-143^\circ\text{C}$). Diese Reaktion führte somit zu einem um drei Kohlenstoffatome verlängerten Kohlenhydrat und eröffnet eine neue Möglichkeit zur Darstellung höherer Zucker und ihrer Derivate, beispielsweise solcher, die in Lipoiden, Gangliosiden usw. enthalten sind. / Ž. obšč. Chim. 36, 1211 (1966); engl. Übers.: J. general Chem. USSR 36, 1225 (1966) / -DK. [Rd 759]

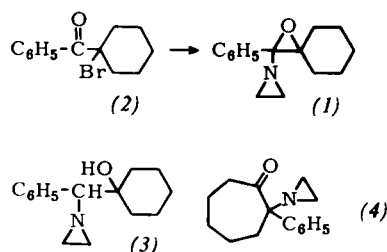
Über die oxidative Dimerisierung von Carbanionen berichtet E. M. Kaiser. Die Carbanionen werden mit Alkaliamiden hergestellt und in rascher und glatter Reaktion mit Oxidationsmitteln in flüssigem NH_3 dimerisiert, wobei als einzige Verunreinigung Ausgangsmaterial vorliegt. Diphenylmethylnatrium gibt mit festem KMnO_4 in 42 % Ausbeute, die Kalium-Verbindung (1) in 69 % Ausbeute 1,1,2,2-Tetraphenyläthan (2); mit CuBr_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_4 oder Luft werden

niedrigere Ausbeuten erzielt. Die Reaktion ist nicht auf Kohlenwasserstoffe beschränkt; die Kaliumsalze von Phenyl- und Diphenylacetonitril geben mit KMnO_4 in 67 bzw. 77 % Ausbeute die Dimeren (3) bzw. (4), diejenigen von *o*- und



p-Tolunitril in 50 bzw. 47 % Ausbeute (5) bzw. (6). / J. Amer. chem. Soc. 89, 3659 (1967) / -Ma. [Rd 778]

Epoxyamine sind eine neue Klasse organischer Verbindungen. C. L. Stevens und P. M. Pillai synthetisierten als ersten stabilen Vertreter 2-(1-Aziridinyl)-2-phenyl-1-oxaspiro[2.5]octan (1) durch Einwirkung von Aziridinyl-lithium auf α -Bromcyclohexyl-phenylketon (2) in Äther bei Raumtemperatur ($K_p = 90-95^\circ\text{C}/0,01$ Torr; $F_p = 20-22^\circ\text{C}$, Ausbeute 70-75 %). Saure Hydrolyse von (1) gab α -Hydroxycyclohexyl-phenyl-keton, NaBH_4 -Reduktion 1-[α -(1-Aziridinyl)-benzyl]-cyclohexanol (3), katalytische Hydrierung 1-(α -Äthylaminobenzyl)cyclohexanol. Beim Erhitzen von (1) in siedendem *o*-Dichlorbenzol unter N_2 entstand unter Ringer-

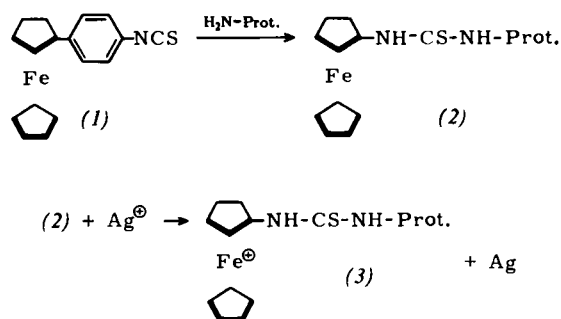


weiterung 2-(1-Aziridinyl)-2-phenylcycloheptanon (4). / J. Amer. chem. Soc. 89, 3084 (1967) / -Ma. [Rd 779]

Den Mechanismus des tRNS-Abbaus durch Polynucleotid-Phosphorylase haben M. N. Thang, W. Guschlbauer, H. G. Zachau und M. Grunberg-Manago untersucht. Das Enzym spaltet Ribopolynucleotide durch Phosphorolyse unter Frei-

setzung von 5'-Nucleosiddiphosphaten. Bei Einsatz von ^{32}P -Phosphat sind die Diphosphate in β -Stellung markiert. Die Phosphorolyse von tRNS ist erst oberhalb 45°C vollständig, da hier die Ketten denaturiert sind, nicht aber z.B. bei 42°C . Unter 45°C bleiben intakte tRNS-Moleküle übrig, die nur sehr langsam zerlegt werden. Die Spaltung nimmt folgenden Verlauf: 1. Anlagerung des Enzyms an das 3'-OH-Ende. 2. Schrittweises Vorrücken des Enzyms entlang der Nucleotidkette unter Freisetzung der Nucleosiddiphosphate. 3. Bereiche mit Sekundärstruktur (Basenpaarung) werden nur sehr langsam angegriffen. 4. Das Enzym wird erst dann wieder vom Substrat abgelöst, wenn das 5'-OH-Ende erreicht ist. Die Polynucleotidphosphorylase ist durch ihre Rückreaktion berühmt geworden; sie bot die erste Möglichkeit zur Synthese von Polyribonucleotiden und damit zur Inangriffnahme der Aufklärung des genetischen Codes. / J. molecular Biol. 26, 403 (1967) / -Hö. [Rd 772]

Ferrocen-markierte Proteine (2) stellte H. Franz durch Umsetzung des von ihm dargestellten *p*-Ferrocenyl-phenylisothiocyanats (1) ($F_p = 133-135^\circ\text{C}$; IR: 2150 cm^{-1}) her. Somit ist es möglich, eine von störender Komplexassoziation völlig



freie Schwermetallmarkierung der Proteine durchzuführen. Die Proteine behalten unter den schonenden Bedingungen dieser Umsetzung weitgehend ihre immunbiologischen Eigenschaften. Eine weitere beobachtete Reaktion von (2) mit Silber-Ionen zu (3) unter Abscheidung von Silber ließe sich, nach Meinung des Autors, für elektronenoptische Untersuchungen ausnutzen. - Man erhält (1) durch Kupplung von Ferrocen mit diazotiertem *p*-Nitranilin, Reduktion der Nitroverbindung zum *p*-Ferrocenyl-anilin und weiterer Umsetzung mit Thiophosgen in einer Ausbeute von 70 %. / Naturwissenschaften 54, 339 (1967); Z. Chem. 7, 235 (1967) / -DK. [Rd 756]

LITERATUR

Reaktionen an und in festen Stoffen. Von K. Hauffe. Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen. Bd. II. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966. 2. erw. Aufl., XII, 968 S. u. 525 Abb., GL DM 148.-.

Vor zwölf Jahren konnte an dieser Stelle^[*] die erste Auflage dieses Werkes besprochen werden. Seither hat sich das „an und in“, wie man das Buch im Laboratorium nennt, als zuverlässiger Leitfaden für die Forschung auf dem Gebiet der Festkörperreaktionen bewährt, und was damals gesagt wurde, gilt auch heute wieder. Das Werk steht auf zwei Grundpfeilern: Der Fehlordnungstheorie und der Diffusionstheorie. Auf beiden Gebieten sind in der Zwischenzeit große Fortschritte erzielt worden, ebenso auch in ihrer Verknüpfung zu einer Festkörperchemie, nicht zuletzt durch zwei

Symposien in Amsterdam und München. Daß der Verfasser infolgedessen den Wunsch nach einer Modernisierung empfunden hat, ist nicht verwunderlich; erstaunlich ist aber, daß er Zeit und Arbeitskraft für dieses Unternehmen aufgebracht hat. Schon die Zunahme des Umfangs von 700 auf 1000 Seiten zeigt, wie viel zu tun war. Andererseits heben der vermehrte Umfang und die vermehrte Dokumentation das Buch nun endgültig aus dem Grundband eines Lehrbuches für Studenten in das Leitfähigkeitsband eines Handbuches für den tätigen Forscher.

Das Skelett des Buches hat sich nicht geändert: Nach einem allgemeinen Kapitel über die Fehlorderungserscheinungen werden diejenigen in Ionen- und Valenzkristallen besonders behandelt und die Randschichterscheinungen wieder speziell herausgehoben. Darauf folgt das umfangreiche Diffusionskapitel, und nun ist der Boden bereitet für die Besprechung

[*] Vgl. Angew. Chem. 68, 631 (1956).