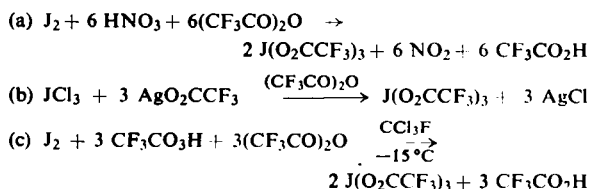


ven Ausbeuten darstellen und durch fraktionierende Vakuumsublimation in reiner Form isolieren:



Bei Anwendung der Methode(c) läßt sich als Zwischenstufe ein odyltrifluoracetat, $\text{JO}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)$, in 95 % Ausbeute abfangen.

Analog zur Darstellung der Jodtris(perfluoracylate) können aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}$ nach den Verfahren (a) und (c) die Pentafluorphenyljodbis(perfluoracylate) $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}(\text{O}_2\text{CR})_2$, $\text{R} = \text{CF}_3$, C_2F_5 , C_3F_7 , C_6F_5 , in ebenfalls quantitativer Ausbeute erhalten werden. Umsetzung dieser Verbindungen mit NaHCO_3 führt, ebenso wie die Hydrolyse von $\text{C}_6\text{F}_5\text{JF}_2$, zur Bildung von dimerem Pentafluorjodosobenzol ($\text{C}_6\text{F}_5\text{JO}$)₂. Dieses reagiert in Umkehrung der Bildungsleichung mit Perfluorcarbon-säureanhydriden wiederum zu den entsprechenden Pentafluorphenyljodbis(perfluoracylaten).

[GDCh-Ortsverband Frankfurt, am 11. Januar 1968]

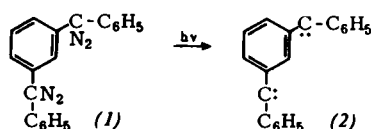
[VB 134]

RUNDSCHAU

Die Stereochemie der Elektroreduktion der C-Cl-Bindung untersuchte *Barbara Czochralska*. Bei der Reduktion von optisch aktiver 2-Chlor-2-phenylpropionsäure zu Hydratropasäure in 96-proz. Äthanol (Quecksilberkathode, -1,4 V gegen die Ag/AgCl-Elektrode, 0,2 M CH_3COOH und 0,1 M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ als Leitelektrolyte) wurde ein am asymmetrischen C-Atom invertiertes Produkt in 77-92 % Ausbeute erhalten. Den Ablauf der Reduktion kann man sich daher folgendermaßen vorstellen: Wie bei der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution bildet sich über einen Komplex mit fünffach koordiniertem Kohlenstoff im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Carbanion mit invertierter Konfiguration; dieses wird unter Retention vom Lösungsmittel protoniert. / *Chem. Physics Letters* 1, 239 (1967) / -Hz. [Rd 801]

„Self Assembly“ des fr-Phagen aus den Untereinheiten des Hüllproteins und der Phagen-RNS konnte *T. Hohn* beobachten. Die isohedrale Proteinhülle des fr-Phagen ist aus über 180 Protein-Untereinheiten mit einer Sedimentationskonstante von 4 S zusammengesetzt. Da die Form der Hülle nur unter Verzerrung der Flächenanordnung der Untereinheiten möglich ist, sind die Positionen der Untereinheiten nicht äquivalent. Eine Assoziation von Untereinheiten findet in 0,5 M Tris-Acetat-Puffer auch in Gegenwart der Phagen-RNS nicht statt. In 0,15 M Tris-Acetat-Puffer aggregieren dagegen ca. 80 % des Materials zu Partikeln mit einer Sedimentationskonstante von 70 S, die im Elektronenmikroskop von virulenten Phagen kaum zu unterscheiden sind. (Die Sedimentationskonstante der virulenten Phagen beträgt 79 S.) In Abwesenheit der RNS aggregieren die Untereinheiten nicht, im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Tabakmosaikvirus, bei dem die Hüllprotein-Untereinheiten in äquivalenten Positionen angeordnet sind. Die Ausbeute an virulenten Phagen im self-assembly-Prozeß beträgt freilich nur 10^{-7} bis 10^{-8} . / *European J. Biochem.* 2, 152 (1967) / -Hö. [Rd 823]

Als Bis-Carben mit Quintett-Grundzustand identifizierte *K. Itoh* das Photolyseprodukt von 1,3-Bis(α -diazobenzyl)benzol (1). (1) läßt sich in definierter Orientierung in Benzophenon-Einkristalle einbauen. Bei der Photolyse dieser Kristalle bei 77°K beobachtet man ein ESR-Spektrum, das einem Molekül der Spinquantenzahl $S = 2$ (Quintett) entspricht. Diese Multiplizität war für den Grundzustand des erwarteten Photolyseprodukts (2) vorausgesagt worden.



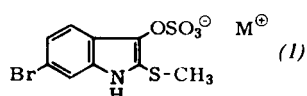
Messungen bei tieferen Temperaturen beweisen, daß das beobachtete ESR-Spektrum wirklich dem Grundzustand von (2) zukommt. (2) entsteht höchstwahrscheinlich auch bei der Photolyse von (1) in Flüssigkeiten; das sehr komplizierte ESR-Spektrum kann noch nicht gedeutet werden. / *Chem. Physics Letters* 1, 235 (1967) / -Hz. [Rd 803]

Eine dreidimensionale Fourier-Synthese des menschlichen Desoxyhämoglobins mit 5,5 Å Auflösung haben *H. Muirhead, J. M. Cox, L. Mazzarella* und *M. F. Perutz* fertiggestellt. Die Tertiärstruktur der Ketten von menschlichem Desoxyhämoglobin und Pferde-Oxyhämoglobin ist in beiden Molekülen gleich; es bestehen aber merkliche Unterschiede in der Quartärstruktur. Durch eine vorläufige Strukturanalyse des Pferde-Desoxyhämoglobins wurde sichergestellt, daß die Unterschiede zwischen Pferde-Oxy- und menschlichem Desoxyhämoglobin keine Speziesunterschiede sind, sondern die Folge des Sauerstoffeinbaus. Die Änderung der Quartärstruktur bei der Desoxygenierung kann beschrieben werden als gleichsinnige Drehung der Untereinheiten um 9,4° (α -Ketten) und 7,4° (β -Ketten) um Achsen, die außerhalb des Moleküls etwa über der zweizähligen Symmetrieachse in spitzem Winkel zusammenlaufen. Die Folge ist eine Auflockerung der gesamten Struktur, vor allem werden die Abstände zwischen gleichen Ketten größer. Die Wechselwirkungen zwischen den β -Ketten werden überhaupt aufgehoben, weil der Abstand zwischen der β_1 -Aminogruppe und der β_2 -Carboxygruppe von 6 auf 12 Å zunimmt. Die Gleichheit der Tertiärstrukturen von Pferde-Oxy- und menschlichem Desoxyhämoglobin wird mit anschaulichen Stereobildern belegt. / *J. molecular Biol.* 28, 117 (1967) / -Hö. [Rd 824]

Methanol wird in *Pseudomonas* durch eine ungewöhnliche Alkohol-Dehydrogenase oxidiert. *C. Anthony* und *L. J. Zisman* haben den C_1 -Stoffwechsel des Bakterienstammes untersucht, der auf Methanol als einziger Kohlenstoff- und Energiequelle wachsen kann. Die Alkohol-Dehydrogenase wurde (aus *Pseudomonas* sp. M 27) zehnfach angereichert. Sie erwies sich in der analytischen Ultrazentrifuge (S_{20} , $w = 7,78$ S) und bei der Elektrolyse auf Polyacrylamid als rein. Das Molekulargewicht beträgt 146000 (Archibald-Methode). Das Spektrum des Enzyms zeigt Maxima bei 280 und 350 nm. Das Enzym benötigt kein Nicotin-adenin-dinucleotid, es handelt sich auch nicht um ein Flavoprotein. Als primärer Elektronenacceptor im Test wird *N*-Methylphenazonium-methylsulfat benutzt. Bei der Denaturierung wird eine niedermolekulare Substanz mit grüner Fluoreszenz (Fluoreszenzmaximum 460 nm, Erregermaxima 260 und 365 nm) freigesetzt. Bei stufenweiser Denaturierung ist die Menge des freigesetzten Materials dem Aktivitätsverlust proportional.

Es wird vermutet, daß ein Pteridinderivat als prosthetische Gruppe fungiert. Das Enzymmolekül enthält etwa 30 Moleküle Glucosamin. Zur Aktivierung im Test muß Ammoniak oder Methylamin zugegeben werden. / *Biochem. J.* 104, 953, 960 (1967) / -Hö. [Rd 825]

Als Vorstufe des antiken Purpurs, 6,6'-Dibromindigotin, konnten *J. T. Baker* und *M. D. Sutherland* aus Hypobranchialdrüsenextrakt der in Australien vorkommenden Meeres-*Dicathais orbita* in Form des Ag-Salzes eine blaßgelborange Verbindung Ag-Tyrindoxylsulfat isolieren und als (1), $M = Ag$, identifizieren. Enzymatische Hydrolyse des Na-Salzes mit wäßrigem Drüsenextrakt und anschließende Sonnenbelichtung gaben 6,6'-Dibromindigotin. Wurden Chromatogramme von (1), $M = Na$, mit 1 N HCl besprüht und auf 100°C erhitzt, dann bildete sich gleichfalls der violette Farbstoff. Drüsenextrakte in Autolyse befindlicher

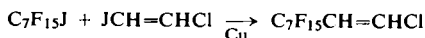


Schnecken lieferten einen blaßgelbgrünen Niederschlag von Tyriverdin, $C_{36}H_{30}Br_4N_4O_5S_4$, das beim Belichten ebenfalls 6,6'-Dibromindigotin neben Dimethyldisulfid gab. Es ist vermutlich ein Chinhydron von (1) und einem Dehydro-(1). / *Tetrahedron Letters* 1968, 43 / -Ma. [Rd 815]

Reaktionen von Organo-Kupfer-Verbindungen mit Halogenolefinen untersuchten *J. Burdon*, *P. L. Coe*, *C. R. Marsh* und *J. C. Tatlow*. Cu-Acetylide reagieren in DMF- oder Pyridinsuspension leicht bei 40–100°C mit Halogenolefinen zu Äthynylolefinen, z.B.:

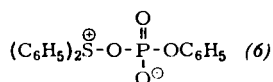
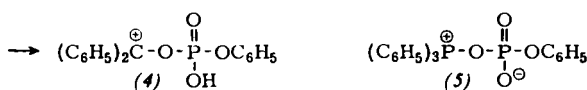
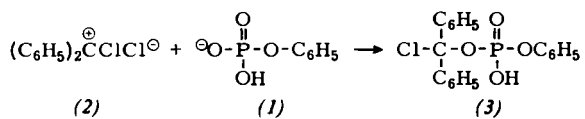


Die Ausbeuten liegen zwischen 40 und 90%. Die Halogene werden nach $J > Br > Cl$ abnehmend gut ersetzt, Fluor überhaupt nicht. Perfluoralkyljodide reagieren beim Erhitzen mit Halogenolefinen und Cu-Bronze in Pyridin oder DMF zu Perfluoralkyl-olefinen, z.B.:



Die Reaktion verläuft sehr wahrscheinlich über Perfluoralkyl-Cu-Verbindungen (Ausb. 50–96%). / *Chem. Commun.* 1967, 1259 / -Ma. [Rd 816]

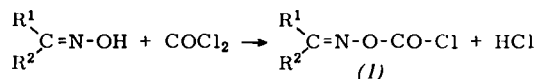
Phosphorylierungen über Carbonium-, Phosphonium- und Sulfonium-Ionen als Zwischenstufen beschreiben *H. Kaye* und *Lord Todd*. Phenylphosphat (1) reagiert mit Dichlor-diphenyl-methan (2) bei 25°C in einer Mischung von Pyridin und



einem polaren Lösungsmittel wie Nitrosomethan, DMF oder Acetonitril schnell und quantitativ zu P^1, P^2 -Diphenylpyrophosphat und Benzophenon. In Gegenwart eines Überschusses an n-Propanol und eines sehr großen Überschusses an (2) entsteht quantitativ Phenyl-n-propyl-phosphat. Im ersten Schritt der Reaktion reagiert (2) wahrscheinlich in ionisierter Form mit (1) zu (3), einem phosphorylierenden Agens vom P-X-Y-Z-Typ. Anschließend kann das aus (3) gebildete Carboniumion (4) Phenylphosphat direkt phosphorylieren oder in ebenfalls phosphorylierendes monomeres Phenyl-metaphosphat zerfallen. Die Veresterung des n-Propanols dürfte über das Pyrophosphat erfolgen. Ähnlich reagieren das aus Triphenylphosphin und CCl_4 darstellbare Dichlormethylen-triphenylphosphoran sowie Diphenylsulfid-dichlorid mit Phenylphosphat zu den phosphorylierenden Agentien (5) bzw. (6). / *J. chem. Soc. (London) C* 1967, 1420. / -DK. [Rd 792]

Benzylalkohol-Dehydrogenase, eine neue Alkohol-Dehydrogenase (Alkohol:NAD-Oxidoreduktase; E.C. 1.1.1.1.), isolierten *M. Katagiri* et al. aus einem *Pseudomonas*-Stamm, der auf Toluol als einziger Kohlenstoffquelle gezogen wurde. Das Enzym benötigt NAD^+ als Elektronenacceptor; $NADP^+$ ersetzt es nicht. Durch organische Lösungsmittel wird das Enzym stabilisiert; es ist spezifisch für primäre, vorwiegend aromatische Alkohole wie Benzylalkohol, Saligenin, Furfurylalkohol, nicht jedoch für aliphatische Alkohole (Methanol und Äthanol werden nicht umgesetzt). Weder Komplexbildner noch Monojodacetat und Hydroxylamin – die starke Inhibitoren der Hefe- bzw. Leber-ADH sind – hemmen das Enzym. p-Mercuribenzoat hemmt in $1 \mu M$ Konzentration. Da die Benzylalkohol-Dehydrogenase nur in auf Toluol oder Benzylalkohol gezogenen Bakterien vorkommt, kann angenommen werden, daß das Auftreten des Enzyms mit dem Abbau des Toluols zusammenhängt. / *Biochim. biophysica Acta* 139, 173 (1967) / -Scha. [Rd 807]

O-Chlorformyloxime (1), eine neue, sehr reaktionsfähige Verbindungskategorie, erhielten *A. Jumar*, *P. Held* und *W. Schulze* durch Umsetzung von Ketoximen mit $COCl_2$. Zur Vermeidung von Carbonatbildung wendet man das $COCl_2$ zweckmäßig im Überschuß an und arbeitet zur Erzielung höherer Ausbeute unter 0°C. Beispiele: (1), $R^1 = R^2 = CH_3$, Ausb. 88%, $K_p = 50-53^\circ C/1,5$ Torr; $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$, Ausb. 56%, $K_p = 58^\circ C/0,8$ Torr; $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_6H_5$, Ausb. 81%, $F_p = 29-30^\circ C$. Chlorformyloxime sind farblose, sehr reaktionsfähige Substanzen; sie setzen sich wie

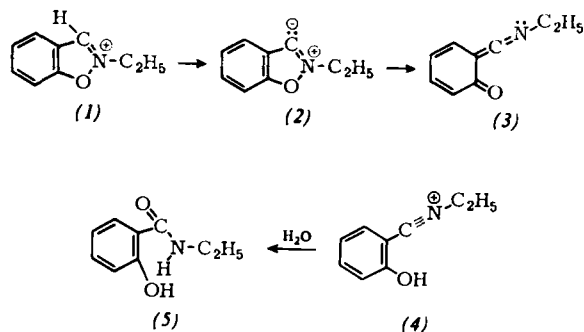


Kohlensäureesterchloride mit Verbindungen um, die reaktionsfähigen Wasserstoff enthalten (Alkohole, Thiole, Amine). / *Z. Chem.* 7, 344 (1967) / -DK. [Rd 793]

Ein radikalisches Flavoprotein, das Flavinmononucleotid enthält, isolierten und kristallisierten *J. W. Hinkson* und *W. A. Bulen* aus *Azotobacter vinelandii*. Das Molekulargewicht wurde zu 31 200 pro mol FMN berechnet; das Protein enthält eine Thiolgruppe, aber kein Eisen oder Molybdän. Die radikalische Natur des anaerob präparierten Flavoproteins wurde durch Messung der paramagnetischen Resonanz (EPR) nachgewiesen. Die Absorptionsmaxima bei 580 und 615 nm weisen auf ein Flavinsemichinon hin. – Ungewöhnlich ist das Verhalten dieses Proteins bei der Oxidation und Reduktion. Das anaerob präparierte Protein, das stabil gegen Luft-sauerstoff ist, wird erst in Gegenwart von 50% gesättigter Harnstofflösung oxidiert. Das oxidierte Flavoprotein wird durch Dithionit nur sehr langsam und nur bis zum Semi-

chinon reduziert; die vollständige Reduktion ist nur in 75 % gesättigter Harnstofflösung möglich. Diese Stabilität des freien Radikals in Abhängigkeit von der Tertiärstruktur und Einzelheiten des EPR-Signals deuten auf die Beteiligung einer redox-aktiven Disulfid-Gruppe hin. / J. biol. Chem. 242, 3345 (1967) / -Scha. [Rd 805]

Die Reaktion von nucleophilen Agentien mit *N*-Äthylbenzoxisoxazolium-Kationen (1) untersuchte D. S. Kemp. Der erste Schritt ist eine basenkatalysierte Deprotonierung zu (2), der eine sehr schnelle *trans*-Eliminierung folgt:



An (3) oder dessen konjugierte Säure (4) addiert sich schließlich die Base zu *N*-Äthylsalicylamid (5). (3) oder (4) zeigen eine hohe Selektivität gegenüber Basen. In wässriger Acetatlösung wird z.B. in hohen Ausbeuten *O*-Acetyl-*N*-äthylsalicylamid gebildet, so daß auf diese Weise *O*-Acylierungen von Salicylamiden möglich sind. / Tetrahedron 23, 2001 (1967) / -Bu. [Rd 800]

Eine neue Reaktionsweise des Nicotinamid-adenin-dinucleotids (NAD⁺) fanden B. Zimmerman et al. sowie B. M. Olivera und I. R. Lehman. NAD⁺ wird von einem Enzym („Sealase“) aus *Escherichia coli* benötigt, das wasserstoff-verbrückte Ringe der DNS des λ-Phagen zu kovalent gebundenen Ringen schließt. In dieser Reaktion wird der Ring zwischen einem 5'-Phosphoryl-Ende und einem 3'-Hydroxy-Ende der

DNS durch eine 3'-5'-Phosphodiester-Brücke geschlossen. Pro Bindung wird ein NAD⁺ verbraucht, das in Adenosin-5'-monophosphat und Nicotinamid-mononucleotid gespalten wird. – In Abwesenheit von DNS katalysiert das Enzym einen Austausch zwischen NAD⁺ und NMN, nicht aber zwischen NAD⁺ und 5'-AMP. Möglich wäre daher ein Ringschluß über ein Adenylat-Enzym als Zwischenprodukt (am 5'-Ende der DNS), worauf die 3'-Hydroxygruppe des gegenüberliegenden Endes nucleophil angreift. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 57, 1841, 1700 (1967) / -Scha. [Rd 806]

Die Trimethylsilyl-Gruppe eignet sich gut als Schutzgruppe für terminale Alkine bei Grignard-Synthesen. C. Eaborn, A. R. Thompson und D. R. M. Walton prüften das Phenylacetylen-System, halten diese Methode aber auch für andere Alkine geeignet. Beispielsweise läßt sich *p*-Bromphenyläthynyl-trimethylsilan leicht aus *p*-Bromphenyläthynyl-magnesiumbromid und Trimethylchlorosilan darstellen und bildet mit Magnesium in THF das Grignard-Reagens *p*-(CH₃)₃Si-C≡C-C₆H₄-MgBr. Carboxylierung ergibt die Säure *p*-(CH₃)₃Si-C≡C-C₆H₄-COOH und Behandlung mit verdünntem Alkali 4-Äthynyl-benzoesäure mit einer Gesamtausbeute von 55 %. / J. chem. Soc. (London) C 1967, 1364 / -DK. [Rd 791]

Ramanspektren der Tetrathiocyanat-Komplexe der IIB-Metalle in wässriger Lösung untersuchten K. A. Taylor, T. V. Long II und R. A. Plane. Die Verschiebungen der C-S-Schwingungsfrequenzen (700–800 cm⁻¹) in den Komplexen gegenüber dem Thiocyanation lassen erkennen, daß im Zinkkomplex das Thiocyanat über Stickstoff und im Quecksilberkomplex über Schwefel gebunden ist, daß im Cadmiumkomplex aber beide Bindungsarten vorkommen. Dies zeigt sich weiter an der Beobachtung, daß bei Cadmiumkomplexen mit weniger als vier Thiocyanat-Liganden je zwei C-S-Valenzfrequenzen auftreten; im Tetrathiocyanat-Komplex sind diese zu einer breiten Bande verschmolzen. Bei den C-N-Frequenzen (um 2100 cm⁻¹) findet man keinen Unterschied zwischen *N*- und *S*-gebundenem Thiocyanat. / J. chem. Physics 47, 139 (1967) / -Hz. [Rd 804]

LITERATUR

Einführung in die Liganden-Feldtheorie. Von H. L. Schläfer und G. Gliemann. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1967. 1. Aufl., XIV, 522 S., 147 Abb., geb. DM 59.—.

Das Thema des Buches wird in zwei voneinander nahezu unabhängigen Teilen A und B aus verschiedener Sicht dargestellt. Der erste Teil (auf den sich viele Leser beschränken werden) geht aus vom Problem „Farbe und Konstitution“ bei Komplexen. Die Unterscheidung zwischen Liganden- und Zentralatom-Banden wird empirisch eingeführt, und auch sonst werden die wichtigen Befunde der Ligandenfeldtheorie mehr an den Abbildungen von Spektren und an Diagrammen als anhand mathematischer Formeln erklärt. Der Leser erfährt, warum der Hexammin-Komplex von Cu²⁺ tiefblau ist, und erhält die Antwort auf eine Reihe anderer Fragen aus dem Bereich der Komplexchemie. Außer den Spektren werden die magnetischen Eigenschaften anschaulich erläutert, und auch zur wichtigen Frage der „kinetischen Stabilität“ von Komplexen findet man eine Diskussion. Leider fehlt die Theorie der Metallcarbonyle und der Metallaromatenkomplexe, obwohl die Grundlagen zu deren Verständnis durchaus geboten werden. Über die *f*-Elektronen der seltenen Erden findet man nur ein paar Zeilen in Kleindruck. Ausgeklammert sind ferner die recht interessanten d⁰-Komplexe vom Typ des MnO₄⁻-Ions.

Der zweite Teil setzt zwar nur geringe quantenchemische Vorkenntnisse voraus, wendet sich aber doch wohl nur an Leser,

die Freude an mathematischem Formalismus haben, der allerdings in klarer, sorgfältiger, systematischer – und z.T. pedantisch ausführlicher – Form gebracht wird. Vor der eigentlichen Ligandenfeldtheorie werden die Theorie der freien Ionen und die Gruppentheorie eingehend erläutert. Die wichtigsten Ergebnisse sind in übersichtlichen Tabellen zusammengestellt.

Die Autoren fassen die Ligandenfeldtheorie hauptsächlich als erweiterte elektrostatische Theorie auf, die aufbaut auf einen klassischen Artikel von Bethe (1929) und den offenbar zu wenig bekannten Arbeiten von Ilse und Hartmann (1951). Die Molekülorbitaltheorie der Komplexe wird mit gutem Recht nur als eine Ergänzung und nicht als echte Alternative angesehen.

Auf neuere Ansätze in diesem zur Zeit sehr in der Entwicklung befindlichen Gebiet gehen die Autoren nicht ein; sie beschränken sich auf das, was gesichert ist, geben aber sehr nützliche Hinweise auf weiterführende Literatur.

Das Buch ist einem breiten Leserkreis sehr zu empfehlen, vor allem aber allen Komplexchemikern. In einer späteren Auflage könnte man z.B. die Teile A und B besser koordinieren und etwa in Teil B explizit angeben, wie man die in Teil A so wichtigen Tanabe-Sugano-Diagramme ableitet. Einige Schönheitsfehler könnten ebenfalls beseitigt werden.

W. Kutzelnigg [NB 703]