

Die in-vitro-Ergebnisse lassen sich mit einer unabhängigen Methode in vivo bestätigen. Werden Hyphen von *Neurospora crassa* mit 0.1 mg 3-[2-(3,5-Dimethyl-2-oxocyclohexyl)-2-hydroxyethyl]glutarimid [Cycloheximid, (1)]/ml Medium vorinkubiert, so wird der Einbau von ^{14}C -Aminosäuren in die extramitochondrialen und in die löslichen Mitochondrienproteine zu über 99 % gehemmt. Etwa 15 % der Membranproteine werden durch cycloheximid-resistente, mitochondriale Proteinsynthese gebildet. Diese in vivo markierten Membranen zeigen nach gelelektrophoretischer Trennung die gleiche Radioaktivitätsverteilung wie die in vitro markierten.

Der in-vivo-Einbau von ^{14}C -Aminosäuren in die Proteine von gradienten-gereinigten mitochondrialen Ribosomen wird durch (1) vollständig gehemmt. Demnach wird dieser Teil des mitochondrialen Proteinsyntheseapparates vom ex-

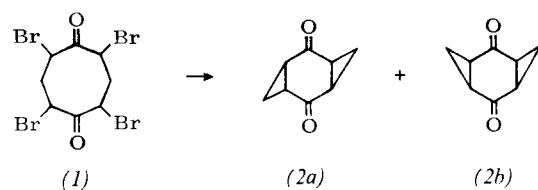
tramitochondrialen System geliefert. Bei Isolierung von enzymatisch aktiver, spektral reiner Cytochrom-Oxidase aus in vivo bei Gegenwart von (1) markierten Mitochondrien mit Triton X-100, fraktionierender Ammoniumsulfatfällung und Chromatographie auf DEAE-Cellulose nimmt die spezifische Radioaktivität im Vergleich zu der der gesamten Membranproteine stark ab. Bei der Chromatographie auf DEAE-Cellulose wird in einer Fraktion, die keine Cytochrom-Oxidase enthält, das Protein der Bande 4 und damit die Radioaktivität angereichert. Dieses Protein lässt sich auf CM-Cellulose weiter reinigen, wobei die spezifische Radioaktivität zehnmal größer wird als die der Membranen. Es dient möglicherweise dazu, die Cytochrom-Oxidase in die innere Mitochondrienmembran zu integrieren („Integratorprotein“).

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 21. November 1969]
[VB 223]

[*] Dr. W. Sebald, Dr. W. Neupert u. Dr. G. D. Birkmayer
Institut für Physiologische Chemie und
Physikalische Biochemie der Universität
8 München 15, Goethestraße 33

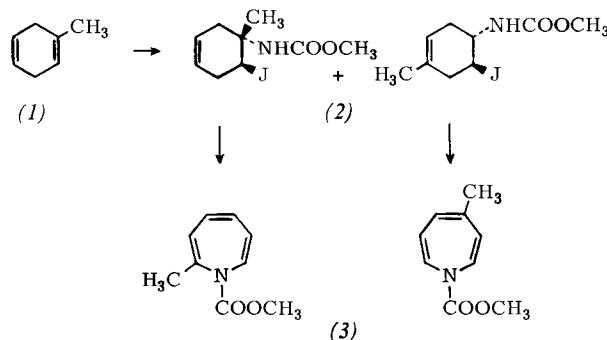
RUNDSCHEAUF

Bishomochinon, Tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan-2,6-dion, synthetisierten in *anti*- (2a) und *syn*-Form (2b) A. Yoge, J. Heller und A. S. Dreiding aus 1,5-Cyclooctandion durch Behandeln mit 4 Äquivalenten Phenyltrimethylammoniumtribromid und Erhitzen der gebildeten isomeren 2,4,6,8-Tetrabrom-1,5-cyclooctandione (1a) und (1b) ($\text{Fp} = 225\text{--}226^\circ\text{C}$ und 196 bis 198°C ; Ausbeute zusammen 53%) mit Cu-Pulver im Hochvakuum auf 150°C . (1a) lieferte 70 und 5 %, (1b) 25 und 13 % (2a) bzw. (2b); $\text{Fp} = 179\text{--}180$ bzw. $100\text{--}101^\circ\text{C}$.



Die Zuordnung der *syn*- und *anti*-Form gelang durch Reduktion zu den Diolen und deren NMR-spektroskopische Untersuchung. / Chimia 23, 411 (1969) / —Ma. [Rd 127]

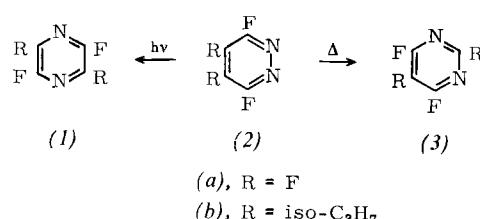
Eine allgemeine Synthese von **1H-Azepin-Derivaten** (3) geben L. A. Paquette, D. E. Kuhla, J. H. Barrett und R. J. Haluska an. Durch elektrophile Addition von Jodisocyanat an leicht zugängliche 1,4-Cyclohexadienderivate wie (1), Cyclisierung der gebildeten Carbamate (2) mit Basen zu ungesättigten



Aziridinen und Bromierung-Entbromierung entstehen die **1H-Azepine** (3). Sie bilden Tricarbonyl-Fe-Komplexe. / J. org. Chemistry 34, 2866 (1969) / —Ma. [Rd 130]

Die katalytische Cyclodimerisierung von Allen, das erste Beispiel einer metallkatalysierten Cyclodimerisierung in der Dampfphase, beschreiben F. W. Hoover und R. V. Lindsey jr. Ein phosphin-modifizierter Carbonyl-Ni-Kontakt der empirischen Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{Ni}(\text{CO})_2$, hergestellt aus einem äquimolaren Gemisch von 1,4-Bis(di-phenylphosphino)benzol und $\text{Ni}(\text{CO})_4$, lieferte beim Überleiten von He-verdünntem Allen bei 200°C 1,3- und 1,2-Dimethylencyclobutan (60 und 13 %) und 27 % Trimere, vorwiegend 1,2,4,4-Trimethylencyclohexan. Die thermische Dimerisierung in flüssiger Phase (THF) mit dem gleichen Katalysator bewirkte Cyclomerisierung zu einem Tetrameren, einem Pentameren und höheren Oligomeren, ohne daß Dimeren entstanden. Das Pentamere ist 1,2,4,6,8- oder 1,2,4,6,9-Pentamethylencyclodecan. / J. org. Chemistry 34, 3051 (1969) / —Ma. [Rd 128]

Die Isomerisierung von **Perfluorpyridazinen** (2) untersuchten C. G. Allison, R. D. Chambers, Yu. A. Cheburkov, J. A. H. MacBride und W. K. R. Musgrave. Die Pyrolyse von Tetrafluorpyridazin (2a) bei 820°C und von Bis(heptafluoropropyl)pyridazin (2b) bei 560°C gab Tetrafluorpyrimidin (3a) (60 % Ausbeute) bzw. 4,6-Difluor-2,5-bis(heptafluoropropyl)pyrimidin (3b) (ca. 50%). Diese thermische Isomerisierung verläuft vermutlich über ein fluoriertes 1,5-Diazabenzvalen, das rearomatisiert. — Die Bestrahlung von (2a)

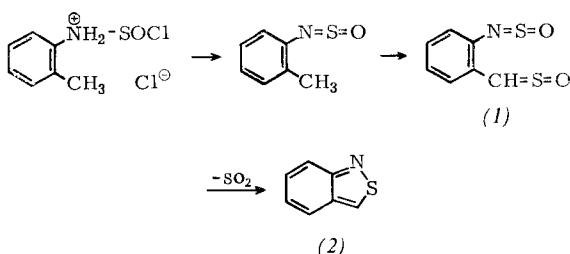


und (2b) mit einer Quarzlampe führt dagegen fast quantitativ zu den Pyrazinderivaten (1a) bzw. (1b). Die photochemische Umwandlung von (2a) verläuft wahrscheinlich über

Tetrafluordiazaprisman (Bildung über das Dewar-Benzol-analogon?), Spaltung der N—N-Bindung und Rearomatisierung. / *Chem. Commun.* 1969, 1200 / —Ma. [Rd 133]

zersetzt. Mit stöchiometrischen Mengen HCl entstehen bei 23 °C fast quantitativ HOP(O)F₂ und PF₂Cl. / *J. Amer. chem. Soc.* 91, 6211 (1969) / —Ma. [Rd 129]

Eine neue Synthese von Benz[c]isothiazol und dessen Derivaten gelang *M. Davis* und *A. W. White* durch Umsetzung von *o*-Toluidin und substituierten *o*-Toluidinen mit Thionylchlorid in siedendem Xylool, Mesitylen oder Brombenzol. Die Ausbeuten betragen bis zu 80%. Es wird angenommen, daß die Bildung der unsubstituierten Verbindung (2) über



die Benzylidensulfinylverbindung (1) verläuft. 2-Amino-5-nitrotoluol gibt kein Benzisothiazol. / *J. org. Chemistry* 34, 2985 (1969) / —Ma. [Rd 132]

Distickstofftetrafluorid liegt nach erneuten Elektronenbeugungsuntersuchungen von *M. C. Cardillo* und *S. H. Bauer* unterhalb Raumtemperatur als Gemisch der zentrosymmetrischen *trans*-Form und des *gauche*-Rotameren im Verhältnis 53 : 47 vor; die *trans*-Konformation ist um ca. 300–500 cal/mol beständiger, und die Rotationsbarriere wird zu 3–7 kcal/mol abgeschätzt. Beide Rotamere haben gleiche Bindungslängen: d NN 1.489 ± 0.007, d NF 1.375 ± 0.004 Å; die Winkel betragen bei der *trans*-Form ≈ FNF 102.9 ± 0.75 und ≈ FNN 100.6 ± 0.6 °, bei der *gauche*-Form (Diederwinkel 67.1 ± 0.8 °) ≈ FNF 105.1 ± 1.5, ≈ FNN 100.1 ± 1.5 und ≈ F'NN 104.3 ± 1.0 °. / *Inorg. Chem.* 8, 2086 (1969) / —HB. [Rd 135]

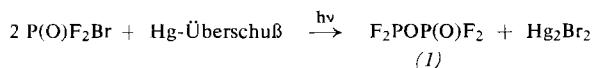
Zwei cyclische Thiokohlensäureester, 1,3-Dioxolan-2-thion (1) und 1,3-Oxathiolan-2-thion (2), synthetisierten erstmals eindeutig *F. N. Jones* und *S. Andreades*. (1) wurde direkt aus Thiophosgen und Äthylenglykol in siedendem THF—CH₂Cl₂ und Gegenwart von K₂CO₃ mit 33-proz. Ausbeute erhalten, (2) aus dem Pb-Salz von 2-Mercaptoäthanol und Thiophosgen in CH₂Cl₂. (1) ist ein farbloses Öl, Fp = 55 bis 55.5 °C, (2) ein blaßgelbes Öl, Fp. ca. —20 °C, die beide thermisch unbeständig und empfindlich gegen Säuren, Basen und Feuchtigkeit sind. Halogenid-Ionen isomerisieren (1) und



(2) zu Thio- bzw. Dithiocarbonaten. Die Alkylierung mit Alkylhalogeniden liefert unbeständige, sich in β-Halogen-äthylthio- bzw. -dithiocarbonate umlagernde Verbindungen. Säuren polymerisieren zu Polythio- und Polydithiocarbonaten. Mit Triphenylphosphin geben (1) und (2) Äthylen. / *J. org. Chemistry* 34, 3011 (1969) / —Ma. [Rd 131]

μ-Oxo-difluorophosphoryl-difluorophosphin (1), ein Phosphor-oxidfluorid mit P-Atomen verschiedener Oxidationszahl (+3 und +5), erhielt *D. D. DesMarteau* durch Photolyse ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$) von P(O)F₂Br in Gegenwart von Hg bei 23 °C mit 40% Ausbeute neben POF₃, F₂POP(F)₂, P₂O₃F₄, PF₃ u.a. (1) ist eine farblose, extrem feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, K_p = 48 °C, Fp = —31 °C, die sich bei 23 °C langsam

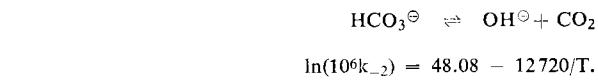
Bildung und Zerfall von Kohlensäure in wässriger Lösung untersuchten *M. J. Welch*, *J. F. Lifton* und *J. A. Seck*. Dazu verfolgten sie den Austausch von ¹⁵O zwischen Wasser und Kohlendioxid. Durch Verwendung von ¹⁵O mit 2 min Halbwertszeit als Tracer kommt man mit sehr kleinen CO₂-Mengen aus; daher kann die Reaktion in weiten pH-Bereichen ohne Zusatz von Puffern untersucht werden, die die Reaktionsgeschwindigkeit verändern. Für die Konstante k₁ der Reaktion



CO₂ + H₂O ⇌ H₂CO₃
wurde

$$\ln(10^3 k_1) = 34.69 - 9252/T$$

gefunden und für die Konstante k₂ der Reaktion



/ *J. physic. Chem.* 73, 3351 (1969) / —Hz. [Rd 140]

LITERATUR

Differentialthermoanalyse. Von *D. Schultze*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1969. 1. Aufl., 335 S., 196 Abb., 42 Tab., Kunststoffeinb. DM 58.—.

Chemische Veränderungen an Substanzen gehen im allgemeinen mit thermischen Effekten Hand in Hand. Da sich thermische Effekte beim heutigen Stand der Elektronik mit großer Empfindlichkeit messen lassen, hat sich das Gebiet der Differentialthermoanalyse (DTA) seit etwa zehn Jahren — vor allem in den angelsächsischen Ländern und in der Sowjetunion — stark weiterentwickelt.

Bislang fehlte eine deutschsprachige Zusammenfassung, die der Bedeutung dieser Methodik voll gerecht wurde. Ihre Anwendungsmöglichkeiten und Ergebnisse mußte man sich

mühsam aus einzelnen Publikationen in den verschiedensten Zeitschriften und Firmenblättern zusammensuchen.

Diese Lücke ist nun mit der vorliegenden Monographie geschlossen worden. Nach einem erfreulich straffen historischen Überblick und der Erläuterung des Grundprinzips beschreibt der Autor zunächst den Einfluß von Meßanordnungs-Details und Versuchsparametern. Nach Schilderung der Anwendungen kommt er dann zur quantitativen Auswertung der DTA-Diagramme, wobei sich zwangsläufig einige Überschneidungen mit der Diskussion der Zusammenhänge im Kapitel über Versuchsbedingungen ergeben.

Die Absicht des Autors, die verschiedenen Theorien und ihre Anwendungsbereiche einander übersichtlich und kritisch