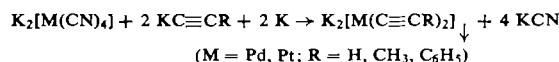
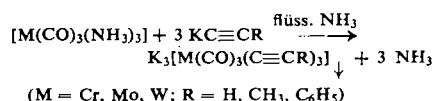


konnten schließlich einige Dialkyl-argentate(I) bzw. -aurate(I) isoliert werden.

Durch Umsetzung von Alkali-acetylidien in flüss. NH₃ mit K₂[Pd(CN)₄] bzw. K₂[Pt(SCN)₄] lassen sich komplexe Acetylde des Typs cis-Ba[Pd(CN)₂(C≡CR)₂] bzw. K₂[Pt(C≡CR)₄] rein darstellen, die diamagnetisch sind und zweifellos plan gebaute Anionen enthalten. Durch Reduktion acetylid-haltiger Lösungen der Tetracyano-Komplexe von Pd(II) und Pt(II) in flüss. NH₃ mittels Kalium werden gemäß



diamagnetische gelbe kristalline Dialkyl-Komplexe von Pd(0) und Pt(0) gefällt, die nicht explosiv, jedoch pyrophor sind. Die besondere Fähigkeit von Alkinyl-Liganden zur Stabilisierung niedriger Oxydationsstufen des zentralen Metallatoms wird ferner durch die Umsetzung



unterstrichen, die zur Reindarstellung der diamagnetischen Kaliumtricarbonyl-trialkylmetallate(0) von Cr, Mo und W führt. [VB 574]

Röntgenstrukturanalysen phenyl-substituierter Acetylen-Verbindungen von Elementen der fünften Hauptgruppe

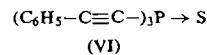
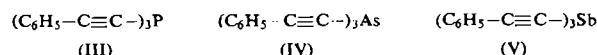
D. Mootz, Braunschweig

Chemisches Kolloquium Braunschweig, am 19. Februar 1962

Es wurde berichtet über den Stand röntgenographischer Kristallstrukturaufklärungen an den Verbindungen.

Das Molekül von I besitzt ein Symmetriezentrum. III, IV und V sind isomorph; die Moleküle weisen dreizählige Ro-

tationssymmetrie, eine pyramidenförmige Gestalt und propellerartige Ringverdrehungen auf. Die Moleküle von VI und evtl. auch von II liegen in allgemeinen Punktlagen und besitzen daher im Kristall nicht notwendig eine bestimmte Eigensymmetrie.



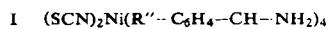
Erste Phasenansätze wurden mit der Schweratommethode z.T. in Verbindung mit Patterson-Synthesen gewonnen. Verfeinerungen mit Fourier-Synthesen erbrachten für I im wesentlichen eine intramolekulare Anordnung der Atome auf zwei Ebenen, wobei die vier Benzolringe paarweise zwei anähernd planare Teilstrukturen bilden, deren jede die Gruppierung As-C≡C-As in der Mitte enthält. Die durch diese Anordnung mögliche Mesomerie gibt sich auch in einem gewissen Ausgleich der Bindungslängen zu erkennen.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei III, IV und V vor. Die Ringe drehen in die Pyramidenmantelflächen hinein, so daß drei planare Teilstrukturen entstehen. Jede Ebene enthält das Heteroatom mit zwei Acetylen-Gruppen und einem Benzolring. Auch die Bindungslängen deuten wieder auf eine durch diese Anordnung erreichte erhöhte Mesomeriefähigkeit des Moleküls.

H. Hartmann und Mitarbeiter schlossen aus der schwachen Basizität dieser Verbindungen auf eine weitgehende Einbeziehung des sog. freien Elektronenpaars am Heteroatom in Resonanzzustände des gesamten Moleküls, was mit den geschilderten röntgenographischen Ergebnissen gut übereinstimmt. [VB 573]

RUNDSCHEAUS

Isomere Monoalkylbenzole trennen durch Clathratbildung mit Ni-Komplexen de Raditzky et al. Auch Di- und Tri-alkylbenzole sind leicht trennbar. Die gut zugänglichen Ni-Komplexe besitzen Formel I. Bei Zugabe von gleichen Mengen o-, m-, p-Xylo zu einer Lösung von I in Wasser wurde jeweils



R'

R' = H-(CH₂)_n; n = 1-6. R'' = H-, CH₃-, F-, Cl-, Br-, J-,

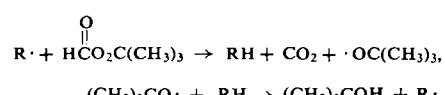
R'' kann in o-, m-, p-Stellung stehen.

eine Komponente selektiv eingeschlossen (mehr als 60%). Der Kohlenwasserstoffgehalt der Clathrate liegt zwischen 10 % und 20 %. Die Selektivität der Clathratbildung kann durch die Wirkung des induktiven Effektes der Substituenten R' und R'' erklärt werden. Auch sterische Effekte spielen eine Rolle. Die Methode wurde zur Trennung von Petroleumfraktionen angewandt. / Ind. Engng. Chem., Process Design and Development 1, 10 (1962) / -Re. [Rd 91]

Die Übertragung dünnenschicht-chromatographischer Trennungen auf den Säulenmaßstab gelingt durch horizontale Chromatographie im Cellophanschlauch. *H. Dahn* und *H. Fuchs* prüften für die Dünnenschicht-Chromatographie geeignete, gipsfreie Adsorbentien mit Hilfe eines Stempels in Dialyseschläuche und chromatographierten horizontal unter Verwendung eines speziellen Fließmitteltanks. An 40 bis 45 cm langen Kieselgel- oder Aluminiumoxydsäulen vom Durchmesser 3,6 cm lassen sich etwa 250-300 mg Substanzgemisch

trennen. Die Substanzzonen findet man durch Betrachten im sichtbaren oder UV-Licht (für das der Cellophanschlauch durchlässig ist), eventuell unter Zumischung von Leuchtmitteln zur Säulenfüllung. Bei Verwendung wenig flüchtiger Fließmittel können R_F-Werte von der Schicht unmittelbar auf die Säule übertragen werden. Die substanzhaltigen Zonen erhält man einfach durch Zerschneiden des Chromatogramms. / Helv. chim. Acta 45, 261 (1962) / -Ra. [Rd 92]

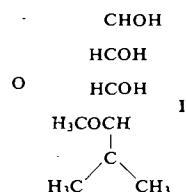
Tert.-Butylperoxyformiat, ein sehr beständiges Peroxyd, synthetisierte *R. E. Pincock*. Die Verbindung, C₅H₁₀O₃, Kp₂₄ 41°C, n_D²⁵ 1,3973, wird durch Reaktion von tert.-Butylhydroperoxyd mit Formylfluorid in Äther bei 0°C rein erhalten. Sie zerfällt sich in Chlorbenzol nach einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 70 min bei 140,8°C, wobei als Spaltprodukte 45 % CO₂, 33 % Ameisensäure und durch Addition von Formyloxy-Radikalen an das Lösungsmittel gebildete Verbindungen auftreten. In Cumol verläuft die Zersetzung dreifach rascher mit verstärkter CO₂-Bildung (86 %). Diese erhöhte Zersetzung beruht anscheinend auf der Einwirkung vom Lösungsmittel abgeleiteter Radikale auf den Aldehydwasserstoff des tert.-Butylperoxyformiats:



/ J. Amer. chem. Soc. 84, 312 (1962) / --Ma. [Rd 85]

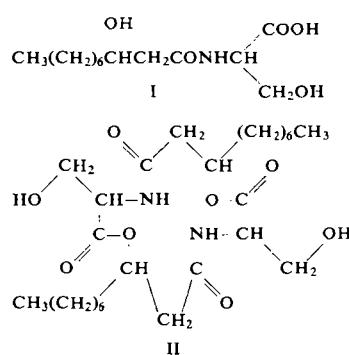
Die Existenz von Komplexen aus Aminosäuren und Sauerstoff ist nach spektroskopischen Untersuchungen von *M. A. Slifkin* sehr wahrscheinlich. Beim Lösen von O_2 unter einem Druck von ca. 138 atm in konz. wäßrigen Lösungen der Aminosäuren Prolin, Glycin, Alanin und Tryptophan trat eine reversible Zunahme der UV-Absorption der Lösungen ein. Die Spektren waren in den drei ersten Fällen sehr ähnlich. Die UV-Absorption von O_2 in Wasser war viel geringer als in Gegenwart der Aminosäuren. Ursache der beobachteten Spektren ist anscheinend die Bildung eines O_2 -Aminosäure-Komplexes. Im Falle des Tryptophan-Komplexes beruht die Bande mit λ_{max} ca. 380 μm wahrscheinlich auf dem Übergang aus dem Grundsingulettzustand in den ersten Tripletztzustand des Tryptophans. Mit O_2 in Lösungen von Fibrinogen und γ -Globulin war kein Effekt beobachtbar. / Nature (London) 192, 465 (1962) / -Ma. [Rd 80]

Die Biosynthese von Noviose, einem verzweigt-kettigen Monosaccharid, gelang *A. J. Birch, P. H. Holloway und R. W. Richards*. Novobiose, I, der Dimethyl- α -lyxose-Zucker des Antibiotikums Novobiocin, kann durch *Streptomyces niveus* in einer Nährösung gebildet werden. Zugesetzte α -(1- ^{14}C)-Glucose oder α -(6- ^{14}C)-Glucose dienten als Indikator; der Isotopeneinbau zeigte (nach 3 Tagen), daß 55 bzw. 38 % der Gesamtaktivität im Noviose-Gerüst zu finden sind. Es kann eine direkte Verwendung des Hexose-Kohlenstoffgerüstes angenommen werden. Eine Spaltung in Fragmente und deren



nachfolgende Rekombination sind daneben jedoch nicht auszuschließen. / Biochimica et Biophysica Acta 57, 143 (1962) / -De. [Rd 90]

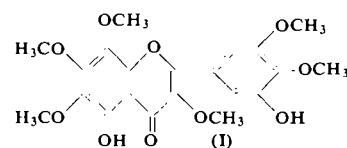
Die Konstitution von Serratamolid, einem *Serratia*-Stoffwechselprodukt, klärten *H. H. Wasserman, J. J. Keggi und J. E. McKeon* auf. Das aus der Kulturflüssigkeit mehrerer *Serratia*-Stämme extrahierbare Stoffwechselprodukt, $C_{26}H_{46}N_2O_8$, Fp 159–160 °C, $[\alpha]_D^{25} + 4,8^\circ$ (Alkohol), enthält 2 C CH_3 ,



bildet ein Diacetylderivat, Fp 222,5–223 °C, einen Ditetrahydropyranyl-äther, Fp 140–145 °C, ein Ditosyl-Derivat, Fp 150 °C (Zers.), einen Ditrityl-äther, Fp 186–187,5 °C, gibt bei milder alkalischer Hydrolyse fast quantitativ 2 Mol Serratamsäure (I) und ist durch einen mehrstufigen Abbau in Alanin und 3-Hydroxydecansäure überführbar. In Verbindung mit dem IR-Spektrum läßt sich für Serratamolid Konstitution II ableiten. / J. Amer. chem. Soc. 83, 4107 (1961) / -Ma. [Rd 83]

Digicitrin, ein neues Flavon aus den Blättern des roten Fingerhutes (*Digitalis purpurea* L.) wurde von *Werner Meier und A. Fürst* in 0,002-proz. Ausbeute aus lufttrockenen Blättern

durch Benzolextraktion und chromatographische Trennung an Al_2O_3 isoliert. Digicitrin, I, gelborange Kristalle, Fp 178–179 °C (aus Eisessig und Subl. bei 150–160 °/0,01 Torr), $[\alpha]_D^{20} = 0^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3), $C_{21}H_{22}O_{10}$, bildet einen Dimethyläther, der bei alkalischer Spaltung außer Tri-O-methylgallussäure nur eine phenolische Verbindung ($C_{13}H_{18}O_7$) bildet. Diese konnte als 2-Hydroxy- ω .3.4.5.6-pentamethoxy-aceto-



phenon identifiziert werden. Für I ergab sich die Konstitution als 5,3'-Dihydroxy-3.6.7.8.4',5'-hexamethoxy-flavon. Es stellt das sauerstoff-reichste Flavon dar, das bisher in der Natur gefunden wurde. / Helv. chim. Acta 45, 232 (1962) / -De. [Rd 94]

Polycyclische Kohlenwasserstoffe vom Typ des 3.4-Benzopyrens wurden als Verunreinigungen von Böden, wie Waldböden, Grasböden usw., in großer Entfernung von Städten nachgewiesen. Selbst im Boden von Weidegelände nördlich des Polarkreises war noch 1 μg Benzopyren/100 g feststellbar. Anscheinend werden derartige Verbindungen im Boden nur sehr langsam abgebaut, während sie in der Atmosphäre durch Luft-, UV- und O_3 -Einwirkung rascher zerstört werden. Die Frage einer endogenen Bildung solcher Verbindungen durch Mikroorganismen ist noch zu prüfen. / C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 254, Nr. 5, 958 (1962) / -Ma. [Rd 97]

3-Isopropyl-tropolon, das in Konzentrationen bis zu 4 % in einigen Hölzern vorkommt, eignet sich als Extraktionsmittel für Metallionen, wie Untersuchungen im System CHCl_3 -wäßrige 0,1 m Perchlora-Lösung zeigten: Es sind extrahierbar $< p\text{H } 1$: Sc(III), Fe(III), Cu(II), In(III), Th(IV), U(VI), wahrscheinlich auch Al(III) und Ga(III); zwischen $p\text{H } 2$ und 6: Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Y(III), die Lanthaniden-Ionen und Am(II); ferner kann man extrahieren $> p\text{H } 7$ Ca, Ba, Sr und teilweise Ag. In einigen Fällen ist die Extraktion durch Zusatz von Chinolin, Laurylamin zu verbessern. / Acta chem. scand. 15, 1614 (1961) / -Ma. [Rd 76]

Die Polymerisation von Vinylbutyläther im Ultraschallfeld studierten *W. W. Salnikow, Z. K. Panschina, E. A. Drujan und F. H. Marakowa*. Als Ultraschallquelle diente ein Laborgenerator kleiner Kapazität. Die Schwingungsfrequenz betrug 24 Kilohertz, die akustische Kapazität lag bei 2 W/cm^2 . Der Ultraschall bewirkt eine sofortige und intensive Verteilung des Katalysators im Monomeren. Auf den Verlauf der Polymerisation hat nur die Sättigung des Monomeren an Katalysator einen Einfluß. Als Katalysator diente Eisenchlorid (2,5–5 g/100 ml Äther). Zusätze von Butanol zum Monomeren erhöhen den Polymerisationsgrad (höchste Werte bei Zusätzen von 0,1 % Butanol und 20 °C). / J. priklad. Chim. (J. angew. Chem. russ.) 35, 214 (1962) / -Bk. [Rd 98]

Der Einfluß der Schilddrüse auf die Cholesterin-Synthese wurde von *F. A. Gries, F. Matschinsky und O. Wieland* auf die Induktion der β -Hydroxy- β -methylglutaryl-Reduktase (I) durch Schilddrüsenhormone zurückgeführt. I ist das labilste Enzym in der Synthesekette Acetat \rightarrow Mevalonat der Cholesterin-Synthese. Durch Thyroxin-Behandlung von Ratten ausgelöste Hyperthyreose bewirkt Ansteigen von I parallel mit der Steigerung der Cholesterin-Synthese. Nach Thyreoidektomie auftretende Hypothyreose ist mit der Abnahme von I bis zur Grenze der Nachweisbarkeit gekoppelt; die Synthese von Cholesterin ist gleichzeitig stark gehemmt. An isolierter hypothyreoter Rattenleber wurde durch Infusion von Trijodthyronin die normale Konzentration von I wiederhergestellt. / Biochim. Biophys. Acta 56, 615 (1962) / -De. [Rd 89]