

(Ausb. 7 bzw. 18%). Neben (3) entsteht $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ [3] sowie wenig eines roten Eisencarbonylkomplexes, der sich bei 139–141 °C zersetzt. Bei der chromatographischen Trennung der Reaktionsprodukte an Silicagel wird (3) mit CH_2Cl_2 eluiert. Aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und flüssigem SO_2 bei 50 °C entsteht nur wenig (3).

(3) zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 120–125 °C und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich; es lässt sich aber aus CH_2Cl_2 leicht umkristallisieren. Die vorgeschlagene Struktur stimmt mit dem bandenarmen IR-Spektrum überein: die endständigen CO-Liganden absorbieren bei 2137, 2092, 2070, 2058 und 2024/cm, die SO_2 -Gruppe bei 1209 und 1048 / cm.

SO_2 ist ein schwächerer Elektronendonator als Kohlenmonoxyd. Dies zeigt sich in der geringeren Stabilität von (2) gegenüber (1) sowie der Erhöhung der CO-Dehnfrequenzen in (2) und (3) im Vergleich zu denen der entspr. unsubstituierten Carbonyl-Verbindungen.

Eingegangen am 7. März 1963 [Z 461]

[1] H. W. Sternberg, R. A. Friedel, R. Markby u. J. Wender, J. Amer. chem. Soc. 78, 3621 (1956); Struktur vgl. A. A. Hock u. O. S. Mills, Acta crystallogr. 14, 139 (1961).

[2] E. Weiss, W. Hübel u. R. Merényi, Chem. Ber. 95, 1155 (1962).

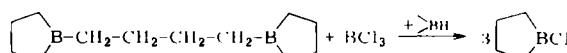
[3] W. Hieber u. J. Gruber, Z. anorg. allg. Chem. 296, 91 (1958).

1-Chlor-borolane

Von Dr. R. Köster und Dr. G. Benedikt

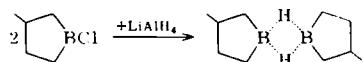
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

B-Chlorborolane erhält man aus Bis-borolanylalkanen [1] und Bortrichlorid (Molverh. 1:1) in Gegenwart von BH-Verbindungen [2] (z. B. Bis-borolan) bei 120–140 °C in etwa 90 % Ausbeute.

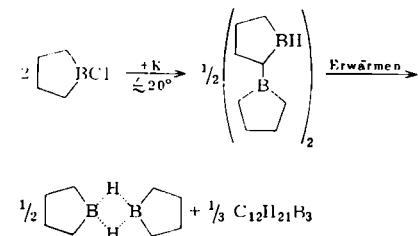


Die Verbindungen lassen sich unter Atmosphärendruck zersetzen destillieren (Badtemp. bis 200 °C). Während 1-Chlorborolan (Kp 96–100 °C) nach der Destillation kristallisiert, erhält man 1-Chlor-3-methylborolan (Kp 110–112 °C) nur beim raschen Abkühlen des Destillats auf –40 °C in fester Form. Meist wird die zunächst leicht bewegliche Flüssigkeit bei Raumtemperatur langsam hochviscos. Die polymeren Verbindungen, denen Ring- und Kettenstrukturen zugrunde liegen dürften, depolymerisieren sich in Gegenwart von BH-Verbindungen und beim Erhitzen. In verd. Lösungen (z. B. Cyclohexan, Benzol) sind die Verbindungen monomer (kryoskopische Molgewichtsbestimmung).

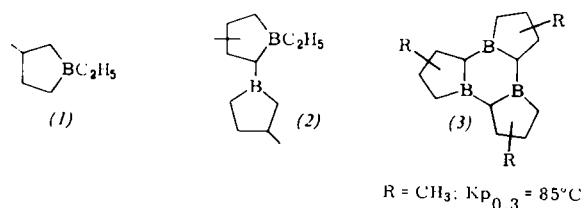
Mit LiAlH_4 geben 1-Chlorborolan Bis-borolane [3] in hoher Ausbeute.



Enthalogenierung (z. B. mit K/Na-Legierung bei Raumtemperatur in Hexan) gibt infolge H-Wanderung vom C ans B ebenfalls BH-Verbindungen [2-Borolanylborolan ($\tilde{\nu}_{\text{max.}}(\text{BH}_2\text{-B}): 1575 \text{ cm}^{-1}$) und beim Erwärmen Bisborolan ($\tilde{\nu}_{\text{max.}}(\text{BH}_2\text{-B}): 1612 \text{ cm}^{-1}$)].



Die entsprechenden Borhydride aus 1-Chlor-3-methylborolan liefern mit Äthylen stufenweise (Bis-borolane oberhalb 110 °C) die Äthylborolane (1) und (2).



(2) disproportioniert sich in Gegenwart von BH-Verbindungen (bzw. beim Erhitzen nach Dehydroborierung) in B-Äthylborolane und Verbindungen $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{B}_3$ (wir nehmen isomere Strukturen entspr. (3) an).

Ähnliche Produkte bilden sich bei der Enthalogenierung von Dialkyl-chlorboranen mit K/Na-Legierung (das angebliche Di-n-butylborkalium [4] konnte nicht gefaßt werden). Man erhält unter sehr schonenden Bedingungen zunächst in Kohlenwasserstoffen und Äther lösliche BH-Verbindungen ($\tilde{\nu}_{\text{max.}}(\text{BH}_2\text{B}): 1565 \text{ cm}^{-1}$). Aus diesen entstehen in Kohlenwasserstoffen schwer lösliche Komplexverbindungen ($\tilde{\nu}_{\text{max.}}(\text{BH}): 1900–2050 \text{ cm}^{-1}$ breit), deren Deuterolyse neben 6 % D_2 94 % HD liefert. Dies schließt die Anwesenheit von B-K-Bindungen praktisch aus.

Eingegangen am 14. Februar 1963 [Z 444]

[1] R. Köster, Angew. Chem. 71, 519 (1959).

[2] R. Köster, Angew. Chem. 73, 66 (1961).

[3] R. Köster, Angew. Chem. 72, 626 (1960).

[4] R. Auten u. Ch. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 74, 3398 (1952).

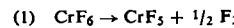
Darstellung von Chrompentafluorid und Chromhexafluorid

Von Prof. Dr. O. Glemser, Dipl.-Chem. H. Roesky und cand. chem. K.-H. Hellberg

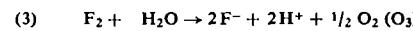
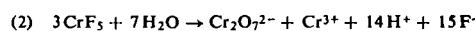
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Wird in einer Nickelbombe Chrompulver bei 400 °C mit elementarem Fluor von 200 atm Druck umgesetzt, so entsteht feuerrotes CrF_5 [1] und in sehr geringen Mengen ein zitronengelbes, zersetzungsfähiges Produkt, das sich als CrF_6 erwies. Durch Zusatz von etwas Manganpulver und Steigerung des Fluordrucks auf etwa 350 atm kann die Ausbeute an CrF_6 auf etwa 200 mg je Charge gebracht werden.

Nach einstündigem Erhitzen in der Bombe wird das Reaktionsgemisch in einer mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfalle kondensiert. Nach Abpumpen des überschüssigen Fluors im Hochvakuum bleibt zitronengelbes CrF_6 zurück, das sich im Hochvakuum bei –100 bis –80 °C schnell nach



zersetzt. Zur Analyse wird mit Wasser hydrolysiert, das man in die Kondensationsfalle gibt, wobei wegen der Temperaturerhöhung Zersetzung nach (1) eintritt. Andere Elemente als Chrom und Fluor waren nicht nachzuweisen. Auf Grund der Hydrolysegleichungen



wurde die quantitative Analyse ausgeführt: Der Gehalt an Cr(VI) wurde durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure und Kaliumjodid und anschließende Titration mit 0,1 N Thiosulfatlösung ermittelt. Cr(III) wurde durch Oxydation mit Na_2O_2 in Cr(VI) überführt. Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen mit etwas Wasser, Zugabe von Salzsäure und Kaliumjodid und erneute Titration mit 0,1 N Thiosulfatlösung

ergaben den Gehalt an Gesamtchrom. Für die Fluorbestimmung wurde Triphenylzinnchlorid verwendet.

Ergebnis: a) Verhältnis Cr(VI): Cr (gesamt)

Gefunden 2:3,04; 2:3,00; 2:2,94 Berechnet 2:3.

b) Cr (gesamt): F (gesamt)

Gefunden 1:6,16; 1:6,40; 1:6,25. Berechnet 1:6 [2].

c) Für CrF₅

Gefunden Cr: F = 1:4,98; 1:5,10.

Elementares Fluor wurde auch qualitativ bei der Zersetzung des CrF₆ nachgewiesen. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Eingegangen am 15. März 1963 [Z 468]

[1] H. v. Wartenberg stellte zum ersten Mal CrF₅ her: vgl. Z. anorg. allg. Chem. 247, 135 (1941); 249, 100 (1942), allerdings in sehr geringen Mengen.

[2] Die Substanz enthält geringe Mengen HF, vom eingesetzten Fluor stammend, die nicht entfernt werden können.

Berichtigung

In der Zuschrift „Dodecamethyl-cyclohexasilan“ von Ulrich Graf zu Stolberg, München, Angew. Chem. 75, 206 (1963), muß es im zweiten Absatz, Zeile 8 von oben, statt „(1.6)-Dijod - decamethyl - cyclohexasilan“ richtig „(1.6) - Dijod-dodecamethyl-hexasilan“ heißen. [Z 477]

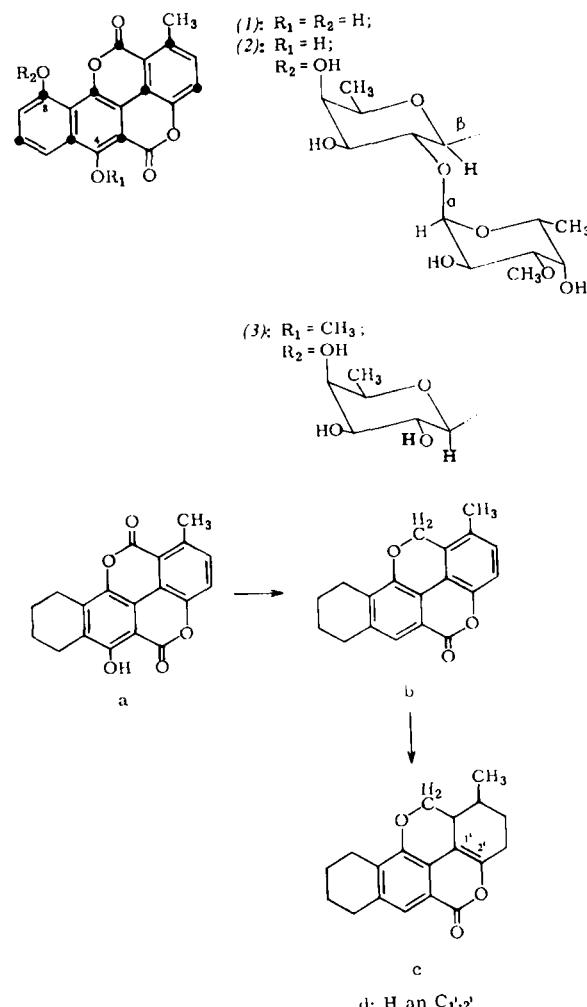
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Über das Chartreusin

Hans Schmid, Zürich

GDCh-Ortsverband Freiburg/Brsg., am 7. Dezember 1962

Chartreusin (Antibiotikum X-465 A), C₃₂H₃₂O₁₄, das aus verschiedenen Streptomyces-Stämmen isoliert wurde und nur in vitro antibiotische Aktivität zeigt, ist nach Sternbach, Kaiser und Goldberg [1] ein Glykosid, dessen Disaccharid-Teil aus D-Fucose und D-Digitalose besteht und dessen Aglykon sich vom α -Phenylnaphthalin oder 2,3-Benzfluoren ableitet. Vortr. berichtete zunächst über Experimente, die zur Ableitung der Formel (1) für das Chartreusin-aglykon führ-



ten [2]. Die Strukturen einiger Abbauprodukte wurden durch NMR-Spektren gestützt. Aufgeklärt wurden seither eine Reihe von Produkten, die bei der energischen katalytischen Hydrierung von (1) entstehen [1] (a bis d); bemerkenswert sind die Reduktion einer Lactongruppierung und die Bildung eines Isocumarins (c).

Durch Abbau wurde bewiesen, daß im Antibiotikum der Disaccharid-Teil an der 8-ständigen Hydroxylgruppe des Aglykons haftet; partielle Hydrolyse von Chartreusin-phenol-O-methyläther gab ferner (3) und Perjodsäureoxydation (Aufnahme 1 HJO₄) gefolgt von Hydrolyse ließ Methylglyoxal entstehen. Daraus, aus der Beobachtung, daß Chartreusin-methyläther ein Aceton-Derivat bildet und auf Grund von kinetischen und immunochemischen Argumenten, die für pyranoide Struktur des Digitalosid-Teiles sprechen, ergibt sich für Chartreusin selbst die Konstitution (2). Mit Hilfe der Isorotationsregeln und NMR-Spektren ließ sich auch die Stereochemie der beiden anomeren Zentren der beiden Zucker ableiten; die NMR-Signale der beiden relevanten Protonen erscheinen infolge der Anisotropiewirkung des großen aromatischen Aglykonteiles bei abnormal kleinen Feldstärken. Schließlich wurde gezeigt, daß das Chartreusin-aglykon (1) vollständig aus Essigsäure-Resten biosynthetisiert wird: die mit ● bezeichneten C-Atome stammen aus den Carboxylgruppen, die anderen aus den Methylgruppen von zehn Essigsäuren.

[VB 673]

Elektronenmikroskopische Beiträge zur ultrastrukturellen Enzymlokalisation

Elisabeth Mölbert, Freiburg/Brsg.

Biochemisches Kolloquium der Universität Gießen, am 14. Dezember 1962

Es wurde über histochemische Methoden zur Darstellung von Enzymen an der zellulären Ultrastruktur berichtet. Die methodischen Möglichkeiten der entspr. Elektronenmikroskopie wurden dargelegt.

Zur Darstellung des Enzyms dient ein Spaltprodukt aus der enzymatischen Umsetzung eines spezifischen Substrats, das mit einem Reaktionspartner, der im Elektronenmikroskop einen hohen Kontrast ergibt, (z. B. ein Schwermetall) gekoppelt wird. Dieses am Ort der Entstehung niedergeschlagene Reaktionsprodukt kennzeichnet bei günstig gewählten Bedingungen den Lokalisationsort des Enzyms. Die Lokalisations schärfe beträgt 100 bis 30 Å.

Beispiele guter Lokalisations schärfe:

1. Die alkalischen Phosphatasen an der Mäuse- und Ratteniere. Die alkalische Phosphatase wird an den Hauptstückepithelzellen, bevorzugt an der Zellmembran der Microvilli der Bürstensaume, aber auch an den basalen Einfaltungen und der Grenzmembran der Nierenepithelien gefunden. Die Zellmembranen der Kapillarepithelien von Glomerula und Deckzellen sind ebenfalls auf alkalische Phosphatase positiv. Unter pathologischen Bedingungen, z. B. bei der Sublimat-Niere, kann der Bürstensaum vor Beginn der Nekrobiose der

[1] L. H. Sternbach, S. Kaiser u. M. W. Goldberg, J. Amer. chem. Soc. 80, 1639 (1958).

[2] E. Simonitsch, W. Eisenhuth, O. A. Stamm u. H. Schmid, Helv. chim. Acta 43, 58 (1960).