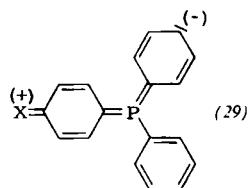
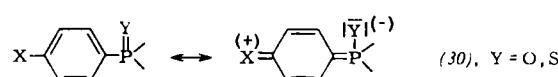


nicht vollständig beschreibt. Bei ihnen ist eine dritte Grenzform anzunehmen. Die Beteiligung von (28) und (29) ist jedoch gering, wenn auch der formelle „Anteil“ von (29) mit



steigendem Elektronendonator-Charakter von X, also in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{OCH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$ deutlich steigt. Die Untersuchung der UV-Spektren zeigt ferner, daß auch die Beteiligung von (28) und (29) an der Mesomerie des optischen Anregungszustandes sehr wahrscheinlich ist. Mit steigendem Elektronendonator-Charakter von X sinkt hier der formelle „Anteil“ von (28) zugunsten von (29).

Aus den UV-Spektren der Phosphinoxyde und -sulfide läßt sich schließen, daß bei ihnen im optischen Anregungszustand die Mesomerie

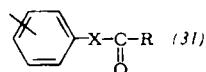


auftreten. Die Beteiligung von (30) steigt auch hier mit steigendem Elektronendonator-Charakter von X.

Zur alkalischen Hydrolyse von Phenyl-, Thiophenyl- und Selenophenyl-hydrocinnamaten

J. Gosselck, Gießen

Die alkalische Hydrolyse von in der phenolischen oder der ihr isologen Gruppe substituierten Phenyl-, Thiophenyl- und Selenophenyl-hydrocinnamaten wurde kinetisch verfolgt. Es zeigte sich dabei, daß die durch die Substituenten ausgeübten polaren Effekte über die Heteroatome Sauerstoff, Schwefel und Selen trotz ihrer unterschiedlichen Elektronegativitäten und Polarisierbarkeiten völlig gleichsinnig auf das Reaktionszentrum – das Carbonyl-C-Atom – weitergeleitet werden. Dieser Befund läßt sich aus der Parallelität der Regressionsgeraden ableiten, die beim Auftragen der log k-Werte für die



Hydrolysen gegen die Hammettschen σ -Konstanten resultieren. Aus den Abweichungen der Meßpunkte für die log k-Werte der $p\text{-NO}_2$ -substituierten Verbindungen von den Regressionsgeraden läßt sich für die O- und S-Isologen eine nahezu gleiche Resonanz zwischen Heteroatom und Phenylrest ablesen, während bei den Se-Isologen eine leichte Resonanzminderung festzustellen ist. Unter Ausnutzung einer vom Vortr. ebenfalls aufgefundenen Proportionalität zwischen den Carbonyl-Frequenzen derartiger isologer Ester und den σ -Konstanten läßt sich der neue Befund zur schnellen halbquantitativen Abschätzung von Halbwertszeiten und Hydrolyse-Geschwindigkeiten isologer Ester des Typs (31) (X = O, S oder Se; R = Alkyl, Aralkyl oder Aryl) heranziehen.

Stoffwechsel und biologische Wirkung ungewöhnlicher Fettsäuren

G. Grimmer, Hamburg

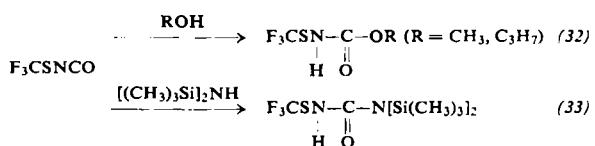
Aus natürlichem Material sind ungeradzahlige ungesättigte Fettsäuren (cis-9-Heptadecensäure, cis-9-Pentadecensäure) isoliert worden, die im Hauttaschengerulometest an der Ratte entzündungshemmende Eigenschaften zeigen [5]. Eine Reihe ähnlich gebauter Fettsäuren mit verschiedener Kettenlänge und Lage der Doppelbindung wurde synthetisiert und ihre biologische Wirkung geprüft. Den stärksten Effekt im Entzündungstest haben ungeradzahlige ungesättigte Fettsäuren mit 15 oder 17 Kohlenstoffatomen, die in der 9-Stellung eine Doppelbindung in der cis-Form aufweisen. Die gleiche Wirkung zeigen die entsprechend gebauten dreifach ungesättigten Säuren (9-Heptadecensäure usw.).

An fettfrei ernährten Ratten wurden die Resorption und der Einbau von Triglyceriden der Ölsäure und cis-9-Heptadecensäure in Cholesterinester, Triglyceride, Phosphatide und freie Fettsäuren in Lymphe und Blut verglichen. Eine Besonderheit des Fettstoffwechsels fettfrei ernährter Ratten ist die Bildung großer Mengen Palmitölsäure. Diese Anomalie normalisiert sich nur bei der Fütterung von Heptadecensäureglycerid. Diese Säure wird in alle Lipidfraktionen der Darmlymphe, des Serums und der Erythrocyten eingebaut, so daß die normalerweise in geringen Mengen vorkommende Säure in manchen Lipidfraktionen in einigen Tagen zur Hauptkomponente wird.

Über Trifluormethyl-sulfonylisocyanat

A. Haas, Göttingen

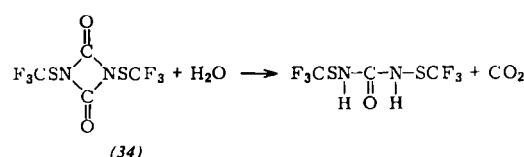
Die Umsetzung von F_3CSCl mit AgOCN lieferte im Bombenrohr bei Raumtemperatur neben F_3CSNCO noch eine zweite ölige, wasserklare Flüssigkeit, die auf Grund von IR-Untersuchungen und der Hydrolyse als N,N-Bis(trifluormethylsulfonyl)carbamoylisocyanat erkannt wurde [6].



F_3CSNCO ist, ähnlich wie Organo-isocyanate, in der Lage, Verbindungen mit acidem Wasserstoff anzulagern, z.B. zu den neu hergestellten Derivaten (32) und (33).

Die Umsetzung von $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{N}-\text{CO}-\text{NCO}$ mit Methanol lieferte zunächst $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{OCH}_3$, das in siegendem feuchtem CS_2 zu $\text{F}_3\text{CS}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{OCH}_3$ hydrolysierte.

Ein cyclisches Dimeres (34) erhält man im Bombenrohr bei 20°C nach etwa 8 Wochen oder bei 100°C in etwa einer Stunde. (34) ist ein Bis(trifluormethylsulfonyl)uretdion, wie durch Hydrolyse gezeigt wurde.



NMR-Messungen haben für die Substanz eine chemische Verschiebung von 50,8 ppm, bezogen auf CCl_3F , ergeben. Das Trimere des F_3CSNCO , ein Tris(trifluormethylsulfonyl)isocyanat, erhält man am sichersten durch Erhitzen des Monomeren im Bombenrohr in Anwesenheit geringer Mengen wasserfreien Natriumacetats.

[5] G. Grimmer, J. Kracht u. R. Tschesche, Naturwissenschaften 48, 718 (1961).

[6] H. J. Emeleus u. A. Haas, J. chem. Soc. (London) 1963, 1272.