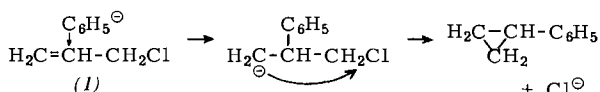


Die Darstellung von Metallfluoriden nach dem Wirbelschicht-verfahren gelang *H. W. Roesky, O. Glemser und K. H. Hellberg*. 0,5–1 g Metallpulver (Mn, Pb, Bi, Re) konnten in einem senkrecht angeordneten, elektrisch beheizten Rein-nickelrohr von 15 mm Durchmesser und 600 mm Länge in wenigen Minuten quantitativ mit elementarem Fluor umgesetzt werden. Das Metallpulver der Korngröße 0,062–0,075 mm Durchmesser befindet sich zunächst auf einem Nickelsieb unterhalb der Reaktionszone; die Geschwindigkeit des von unten eintretenden Gases muß so gewählt werden, daß eine Wirbelschicht von 10 cm Länge entsteht. Die Temperatur oberhalb der Wirbelschicht betrug 700–800 °C. Die entstehenden Fluoride wurden in Kühlfallen aus Quarzglas oder Teflon aufgefangen und durch chemische Analyse oder ihre IR-Spektren charakterisiert. Es konnten MnF_4 , PbF_4 , BiF_5 und ReF_7 gewonnen werden. / *Chem. Ber.* 98, 2046 (1965) / –Gn. [Rd 367]

Die chemische Verschiebung und die π -Elektronendichte der Ringprotonen in aromatischen Stickstoff-Heterocyclen verglichen *A. H. Gower und B. P. Dailey*. Die π -Elektronendichten wurden dazu nach der SCF-MO-Methode von *Roothaan* berechnet. Untersucht wurden Pyridin, die Diazine, Chinolin, Isochinolin sowie 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 2,3-Diazanaphthalin. Die Verschiebungen und die berechneten Elektronendichten entsprechen sich nur grob; besonders starke Abweichungen zeigen die Verschiebungen von Protonen, die an Stickstoff benachbarten C-Atomen gebunden sind. Zu diesen Unregelmäßigkeiten tragen bei: der Einfluß niedriger Molekülsymmetrie auf die berechneten Elektronendichten, die von den einsamen Elektronenpaaren am Stickstoff führende magnetische Anisotropie und die Wechselwirkung von σ - und π -Elektronen. / *J. chem. Physics* 42, 2659 (1965) / –Hz. [Rd 362]

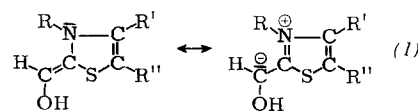
Die Multiplizität von Difluorcarben diskutierten *J. Heicklen, N. Cohen und D. Saunders* an Hand der Geschwindigkeitskonstanten seiner Reaktion mit Äthylen, Tetrafluoräthylen und Sauerstoff. Photolytisch aus C_2F_4 , CF_2HBr , CF_2Br_2 oder CF_2N_2 erzeugtes CF_2 befindet sich im Singulett-Zustand, während aus CF_4 durch Glimmentladung und durch die Reaktion von C_2F_4 mit atomarem Sauerstoff gebildetes CF_2 sich durch sehr viel schnellere Reaktionen als Triplett zu erkennen gibt. Vermutlich liegt der Singulett-Zustand energetisch tiefer als der Triplett-Zustand. / *J. phys. Chem.* 69, 1774 (1965) / –Hz. [Rd 363]

Eine neue Synthese von Phenylcyclopropanen beschreiben *S. Wawzonek, B. Studnicka, H. J. Blum und R. E. Kallio*. Die Addition von Phenyllithium an Allylchloride in Äther liefert neben Allylbenzolen Phenylcyclopropane, wobei das Verhältnis Cyclopropan:Phenylolefin von der Konstitution des Allylchlorids abhängt. Es beträgt bei der Addition an Allylchlorid (1), Crotylchlorid und 1-Chlor-5,5,7,7-tetramethyloct-2-en 13:87, 19:81 bzw. 40:60. Die Cyclopropane lassen sich nach Oxydation der Olefine mit KMnO_4 isolieren.



Die Reaktion gleicht wahrscheinlich einer $\text{S}_\text{N}2'$ -Reaktion, wobei das Phenylcarbanion am β -C-Atom anstatt am γ -C-Atom angreift. Das resultierende Anion erleidet eine intramolekulare Reaktion unter Eliminierung des Chloridions. / *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2069 (1965) / –Ma. [Rd 361]

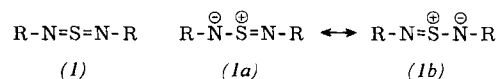
„Aktiver Formaldehyd“ ist 2-Hydroxymethyl-thiaminpyrophosphat (1), wie *G. Kohlhaw, B. Deus und H. Holzer* feststellten. (1) ist ein Zwischenprodukt des Glyoxylsäureabbaus in *Escherichia coli* durch die Glyoxylat-carboligase: Glyoxylat kondensiert mit Thiaminpyrophosphat (TPP); die so aktivierte Glyoxylsäure wird in (1) und CO_2 gespalten. (1) reagiert dann mit einem weiteren Molekül Glyoxylat zum TPP-aktivierten Tartronsäurehalbaldehyd, der durch DPNH



und die Tartronsäurehalbaldehyd-reduktase zu Glycerinsäure reduziert wird. (1) wurde durch Chromatographie an Dowex-2-acetat aus Inkubationsansätzen von Pyruvatoxydase (Schweineherz), TPP und Glyoxylat isoliert und durch Spaltung von $[2\text{-}^{14}\text{C}]$ -markiertem (1) mit Hydroxylamin zu Glykolhydroxamsäure sowie durch Oxydation mit 2,6-Dichlorphenolindophenol zu $[^{14}\text{C}]$ -Formiat nachgewiesen. / *J. biol. Chemistry* 240, 2135 (1965) / –Hö. [Rd 370]

Die Bildung der Streptococce-Proteinase aus dem Zymogen studierten *W. H. Stein, S. Moore* und Mitarbeiter. Die Umwandlung wird durch Trypsin, Subtilisin und die Proteinase selbst (Autokatalyse) katalysiert. Dabei wird aus dem Zymogen (Molgewicht 44000) ein Polypeptid mit etwa 100 Aminosäuren abgespalten. Eine Zwischenstufe läßt sich isolieren, die 17 Aminosäuren weniger enthält als das Zymogen, und die nach Freisetzung der einzigen SH-Gruppe bereits proteolytische Aktivität zeigt. Die Abspaltung der 17 Aminosäuren legt also das aktive Zentrum frei. Das bei der Aktivierung abgespaltene Peptid aus etwa 100 Aminosäuren ist Träger der immunochemischen Spezifität des Zymogens. Die freigesetzte Proteinase reagiert nicht mit Zymogen-Antiserum. / *J. biol. Chemistry* 240, 1138 (1965) / –Hö. [Rd 376]

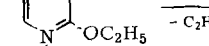
Eine neue Synthese stabiler aliphatischer Schwefeldiimine (1) geben *D. H. Clemens, A. J. Bell und J. L. O'Brien* an. Ist die Gruppe R eine sperrige tert.-Alkylgruppe, so sind die Schwefeldiimine (1) aus den tert. Alkylaminen und SCl_2 durch Erhitzen des zunächst gebildeten Kondensationsproduktes $(\text{RNS})_x$ im Vakuum erhältlich, z. B. Di-tert.-butylschwefeldiimin, $\text{Kp} = 60\text{--}62^\circ\text{C}/15\text{ Torr}$; Di-tert.-octylschwefeldiimin, $\text{Kp} = 88\text{--}90^\circ\text{C}/0,15\text{ Torr}$. Diese Schwefeldiimine werden auch durch Pyrolyse des Reaktionsproduktes aus Schwefelmonochlorid und überschüssigem tert.-Alkylamin in etwas schlechterer Ausbeute erhalten. Die Schwefeldiimine hydrolysieren langsam in Wasser, rasch in verdünnter HCl. Oxydation mit verdünntem H_2O_2 gibt N,N'-Di-tert.-alkylsulfamide. Bei den Schwefeldiiminen (1) dürften die mesomeren Formen (1a) und (1b) den Hauptanteil bilden. Diese Struktur



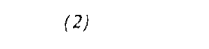
zeigt Ylid-Charakter und eröffnet eine Reihe von Reaktionsmöglichkeiten (Reaktion mit CO-Gruppen, Isocyanaten, Isothiocyanaten, Thioharnstoff). / *Tetrahedron Letters* 1965, 1487, 1491 / –Ma. [Rd 348]

Die Reaktion von Natrium und Kalium mit Dimethylsulfoxyd (DMSO) untersuchten *D. E. O'Connor und W. L. Lyness*. Na und K bilden mit überschüssigem DMSO ein Gemisch der Salze der Methansulfensäure und des Methylsulfinylmethids,

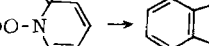
[Rd 336]



 (2)




 (3)



 (4)

[Rd 332]

[Rd 325]

(1)  (2)

[Rd 349]

(1) $R = Cl$

 (2) $R = CHN_2$

 (3)

 (4)

[Rd 350]

[Rd 360]

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{C}=\text{O} + \text{H}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CO-N}=\text{C} \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$

(1) (2)

[Rd 380]