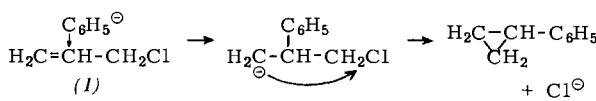


Die Darstellung von Metallfluoriden nach dem Wirbelschichtverfahren gelang H. W. Roesky, O. Glemser und K. H. Hellberg. 0,5–1 g Metallpulver (Mn, Pb, Bi, Re) konnten in einem senkrecht angeordneten, elektrisch beheizten Rein-nickelrohr von 15 mm Durchmesser und 600 mm Länge in wenigen Minuten quantitativ mit elementarem Fluor umgesetzt werden. Das Metallpulver der Korngröße 0,062–0,075 mm Durchmesser befindet sich zunächst auf einem Nickel-sieb 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 MnF₄, PbF₄, BiF₅ und ReF₇ 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. Gauer und B. P. Dailey. Die π -Elektronendichten wurden dazu nach der SCF-MO-Methode von Roothaan berechnet. Untersucht wurden Pyridin, die Dizazine, 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 röhrende magnetische Anisotropie und die Wechselwirkung von σ - und π -Elektronen. / J. chem. Physics 42, 2659 (1965) / –Hz. [Rd 362]

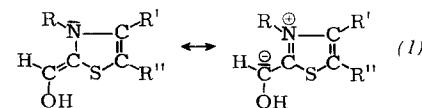
Die Multiplizität von Difluorcarben diskutierten J. Heicklen, N. Cohen und D. Saunders an Hand der Geschwindigkeitskonstanten seiner Reaktion mit Äthylen, Tetrafluoräthylen und Sauerstoff. Photolytisch aus C₂F₄, CF₂HBr, CF₂Br₂ oder CF₂N₂ erzeugtes CF₂ befindet sich im Singulett-Zustand, während aus CF₄ durch Glimmentladung und durch die Reaktion von C₂F₄ mit atomarem Sauerstoff gebildetes CF₂ sich durch sehr viel schnellere Reaktionen als Triplet zu erkennen gibt. Vermutlich liegt der Singulett-Zustand energetisch tiefer als der Triplet-Zustand. / J. physic. Chem. 69, 1774 (1965) / –Hz. [Rd 363]

Eine neue Synthese von Phenylcyclopropanen beschreiben S. Wawzonek, B. Studnicka, H. J. Bluhm und R. E. Kallio. Die Addition von Phenyllithium an Allylchloride in Äther liefert neben Allylbenzolen Phenylcyclopropane, wobei das Verhältnis Cyclopropan:Phenylefin von der Konstitution des Allylchlorids abhängt. Es beträgt bei der Addition an Allylchlorid (1), Crotylchlorid und 1-Chlor-5,5,7,7-tetramethyl-2-en 13:87, 19:81 bzw. 40:60. Die Cyclopropane lassen sich nach Oxydation der Olefine mit KMnO₄ isolieren.



Die Reaktion gleicht wahrscheinlich einer S_N2'-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]

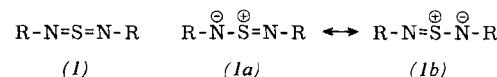
„Aktiver Formaldehyd“ ist 2-Hydroxymethyl-thiaminpyrophosphat (1), wie G. Kohlhaw, B. Deus und H. Holzer feststellten. (1) ist ein Zwischenprodukt des Glyoxylsäureabbaus in *Escherichia coli* durch die Glyoxylat-carboligase: Glyoxylat kondensiert mit Thiaminpyrophosphat (TPP); die so aktivierte Glyoxylsäure wird in (1) und CO₂ 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 Pyruvatoxidase (Schweineherz), TPP und Glyoxylat isoliert und durch Spaltung von [2-¹⁴C]-markiertem (1) mit Hydroxylamin zu Glykolhydroxamsäure sowie durch Oxydation mit 2,6-Dichlorophenolindophenol zu [¹⁴C]-Formiat nachgewiesen. / J. biol. Chemistry 240, 2135 (1965) / –Hö. [Rd 370]

Die Bildung der Streptococcen-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 SCl₂ durch Erhitzen des zunächst gebildeten Kondensationsproduktes (RNS)_x im Vakuum erhältlich, z. B. Di-tert.-butylschwefeldiimin, K_p = 60–62 °C/15 Torr; Di-tert.-octylschwefeldiimin, K_p = 88–90 °C/0,15 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 H₂O₂ gibt N,N'-Di-tert.-alkylsulfamide. Bei den Schwefeldiiminen (1) dürften die mesomeren Formen (1a) und (1b) den Hauptanteil bilden. Diese Struktur

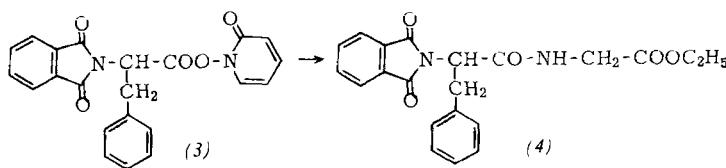
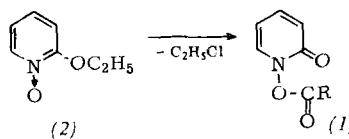


zeigt Ylid-Charakter und eröffnet eine Reihe von Reaktionsmöglichkeiten (Reaktion mit CO-Gruppen, Isocyanaten, Isothiocyanaten, Thioharnstoff). / Tetrahedron Letters 1965, 1487, 1491 / –Ma. [Rd 348]

Die Reaktion von Natrium und Kalium mit Dimethylsulfoxid (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,

daneben Methan und Dimethylsulfid. Bei der Reaktion mit Na finden zwei annähernd gleichhäufige Primärreaktionen statt: reduktive Spaltung der C–S-Bindung zu Na-Methansulfenat und Methyl-Na sowie Spaltung der S–O-Bindung, wobei Dimethylsulfid mit Natriumoxyd entstehen. Die starken Basen Methyl-Na und Na-Oxyd reagieren mit DMSO zu Na-Methylsulfinylmethid, CH₄ und NaOH. Bei der Reaktion mit K dominiert die C–S-Spaltung. Na- und K-Methansulfenat sind mehrere Tage bei Raumtemperatur im Reaktionsgemisch beständig. Die Alkylierung von Methansulfenat mit Alkylbromiden und -iodiden liefert in guten Ausbeuten die Sulfoxide. o-alkylierte Produkte sind nicht nachzuweisen. / Abstracts 149. Meeting Amer. chem. Soc. 1965, 45 P / –Ma. [Rd 336]

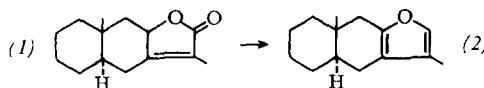
1-Acyloxy-2(1H)-pyridone (1), eine neue Klasse aktiverter Ester, beschreibt L. A. Paquette. Elektrophile Einwirkung von Acylhalogeniden auf 2-Äthoxypyridin-1-oxyd (2) liefert in exothermer Reaktion bei Raumtemperatur unter Entwicklung von Äthylchlorid z. B. mit Acetylchlorid das Pyridon (1), R = CH₃, Fp = 93–94 °C, 86% Ausbeute, mit Benzoylchlorid das Pyridon (1), R = C₆H₅, Fp = 140 °C, 93%. Das Acetyl derivat gibt mit Wasser quantitativ 1-Hydroxy-2(1H)-pyridon; mit Butanol und Butylamin findet Acetylübertragung



statt. Die große Reaktionsfähigkeit von (1) kann zum Aufbau von Peptiden benutzt werden. Der aus Phthaloyl-l-phenylalanylchlorid und (2) quantitativ erhältliche Ester (3) liefert mit Glycinäthylester optisch reinen Phthaloyl-l-phenylalanyl-glycinäthylester (4). / J. Amer. chem. Soc. 87, 1407 (1965) / –Ma. [Rd 332]

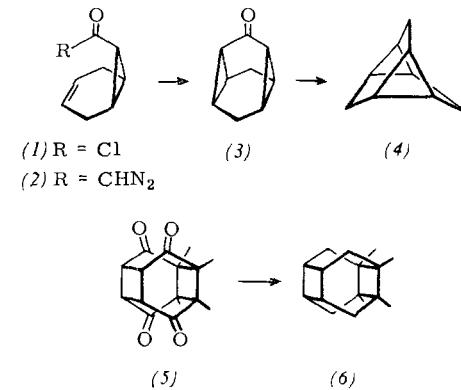
α-Phenyläthylkalium als Starter der Polymerisation von Styrol liefert nach S. S. Yen äußerst einheitliches Polystyrol ($M_w/M_n = 1,06$). Bei Kettenabbruch durch ein Proton enthält die Kette keinerlei fremde Segmente, da das Startermolekül mit dem Grundbaustein des Polystyrols übereinstimmt. Durch Reaktion des Polystyrylkaliums mit 1,2,4,5-Tetrachlor-methylbenzol wurde ein sternförmig verzweigtes Polystyrol mit ebenfalls sehr enger Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n = 1,05$) hergestellt. Die Länge der „Strahlen“ des Sterns kann leicht durch das Verhältnis Monomer/Starter eingestellt werden. Aus dem Sedimentationsprofil in der Ultrazentrifuge kann die große Einheitlichkeit des verzweigten Polystyrols abgelesen werden. / Makromolekulare Chem. 81, 152 (1965) / –Hl. [Rd 325]

Eine neue Synthese für Furanverbindungen beschreiben H. Minato und T. Nagasaki. Eine Lösung von Al(Alky)₂H oder Al(Isobutyl)₃ in Tetrahydrofuran wird zu einer Lösung eines α,β-ungesättigten γ-Lacton-Derivats, wie (1), gegeben und



unter N₂ etwa 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ansäuren lässt sich das Furanderivat extrahieren; die Verbindung (2) entsteht z. B. in 74-proz. Ausbeute. / Chem. and Ind. 1965, 899 / –Ma. [Rd 349]

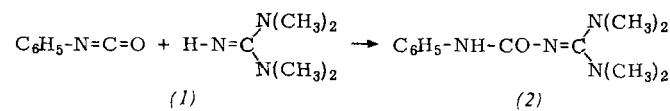
Über die Synthese von Asteranen berichten U. Biethan, U. v. Gifycki und H. Musso. In den Asteranen sind Cyclohexanringe in der Wannenform fixiert. Triasteran, Tetracyclo-[3.3.1.0^{2,7,10,6}]nonan (4), Fp = 110 °C, wurde aus endo-Δ³-Norcarene-7-carbonsäurechlorid (1) über das Diazoketon (2), dessen Zersetzung in siedendem Hexan mit Cu-Pulver zum Keton (3) und Wolff-Kishner-Reduktion erhalten. Tetramethyltetraasteran (6), 1,2,7,8-Tetramethylpentacyclo-[6.4.0.0^{2,7,11,10,5,10}]dodecan, Fp = 283–286 °C, wurde aus dem Käfig-Dimeren (5) des 2,3-Dimethylbenzochinons über



das Tetrahydrazon, dessen Erhitzen mit KOH in Glykol und Gaschromatographie des entstandenen Kohlenwasserstoffgemisches synthetisiert. 2,5-Dimethylbenzochinon lieferte analog über das Hydrazon des Käfigdimeren ein Tetramethyltetraasteran, Fp = 106–108 °C, bei dem die Stellung der Methylgruppen noch nicht genau bekannt ist. / Tetrahedron Letters 1965, 1477 / –Ma. [Rd 350]

Die Redoxpotentiale alkylsubstituierter Chinon-Hydrochinon Systeme maßen O. Ryba, J. Petránek und J. Pospíšil. Da die Chinone sehr zersetzbare sind, können die Redoxpotentiale nur über die Messung des polarographischen Halbweltenpotentials erhalten werden. Mit Methyl, Äthyl, Isopropyl, tert-Butyl, 3,3-Dimethylpropyl und 2,2,4,4-Tetramethylbutyl in 2-Stellung substituierte oder in 2,5-Stellung disubstituierte Hydrochinone ändern ihre Halbweltenpotentiale derart, daß sie sich als lineare Funktion der Summe der sterischen Substitutionskonstanten Es darstellen lassen. Bei der 2,6-Disubstitution der Hydrochinone ist die Additivität der Einflüsse der einzelnen Substituenten nicht mehr gegeben. / Coll. czechoslov. chem. Commun. 30, 843 (1965) / –Hz. [Rd 360]

Über den katalytischen Effekt des 1,1,3,3-Tetramethylguanidins bei Isocyanatpolymerisationen berichten J. T. Geoghegan und R. W. Roth. Tetramethylguanidin (1) ist ein wirksamer Katalysator als Triäthylamin oder N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-butandiamin, aber weniger wirksam als Diazobicyclooctan (bezogen auf gleiche Konzentrationen). Mit Phenylisocyanat bildet sich das Harnstoffderivat (2), welches ebenfalls gute katalytische Eigenschaften besitzt. Bei der



Herstellung von Polyurethanen übt (1) zwei Funktionen aus. Neben seiner katalytischen Wirkung für die Isocyanatreaktion wird es selbst in die Polyurethane eingebaut. Im Gegensatz zu den tert.-Amin-Katalysatoren verbleibt es also nicht unverändert im Polymeren. / J. appl. Polymer Sci. 9, 1089 (1965) / –Hl. [Rd 380]