

ionen und Anionen, etwa NH_4CNS , geben selbst bei sehr hohen Konzentrationen ($> 20 \text{ Mol/kg}$) eine sehr geringe pH-Änderung. Die Abnahme des pH-Wertes von Säuren ist meistens der Salzkonzentration (Mol/kg) proportional. Das gilt bei manchen Kationen, z. B. Li^+ , auch für die pH-Abnahme bei Alkalihydroxyd-Lösungen; in anderen Fällen, z. B. bei Natriumsalzen, durchläuft der pH-Wert von NaOH bei wachsendem Salzzusatz ein Minimum.

Die Ergebnisse lassen sich durch die Annahme deuten, daß die Veränderung der Aktivitätskoeffizienten von H^+ bzw. OH^- durch die elektrostatische Wechselwirkung der wegen des raschen Austausches mit H_2O -Molekülen über das gesamte Lösungsmittel homogen verteilten Ladung der H^+ - und OH^- -Ionen mit den Kationen und Anionen des Salzes hervorgerufen wird. Nimmt man weiter an, daß die Wechselwirkung um so größer ist, je mehr H_2O -Moleküle sich durch Hydratation in großer Nähe der Ionen des Salzes aufhalten, so kann

man eine Beziehung für die freie Überschußenthalpie des H^+ -Ions aufstellen, die mindestens für die Abnahme des pH-Wertes in Säuren die experimentell gefundenen Gradienten $\Delta\text{pH}/\Delta m_{\text{Salz}}$ [7] ergibt.

Daneben kann die Inanspruchnahme von Wasser für die Hydratation des Salzes und die dadurch bedingte Zunahme der H^+ -Konzentration in dem „quasi-eutektischen“ System sowie die (experimentell bestimmte) Abnahme des Produktes $m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{OH}^-}$ [8] bei hohen Salzkonzentrationen eine Rolle spielen. Es ließ sich zeigen, daß die Kinetik der Diazessigester-Zersetzung und der anodischen Auflösung von Fe und Co von der H^+ -Aktivität abhängt, dagegen die der katodischen H^+ -Entladung von der H^+ -Konzentration.

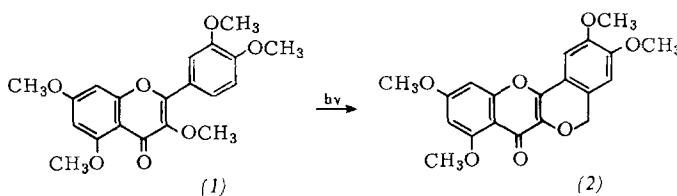
[VB 953]

[7] Δm_{Salz} = Änderung der Salz(kilo)molarität.

[8] $m_{\text{H}^+}, m_{\text{OH}^-}$ = Kilomolarität der H^+ - bzw. OH^- -Ionen.

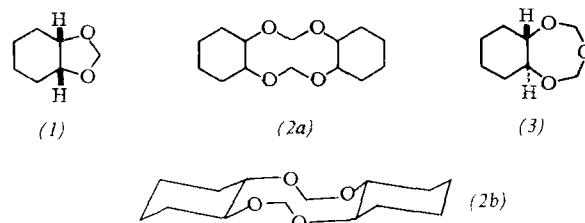
RUNDSCHEAUS

Eine photooxidative Cyclisierung von Quercetinpentamethoxyäther (1) beobachteten A. C. Waiss jr. und J. Corse. Beim Belichten einer O_2 -freien methanolischen Lösung von (1) unter N_2 mit Licht von $350 \text{ m}\mu$ (40 Std.) entstand mit 31 % Ausbeute eine gelbe Verbindung, $\text{Fp} = 209-210^\circ\text{C}$, die auf Grund von NMR-Spektrum und chemischem Verhalten als 2,3,8,10-Tetramethoxy-7-oxo[2]benzopyrano[4,3-b][1]benzopyran (2) erkannt wurde. Diese Reaktion ist das erste



Beispiel einer photooxidativen Cyclisierung einer Alkoxygruppe mit einem aromatischen Kern. Dieser Cyclisierungstyp könnte möglicherweise bei der Bildung einiger „ungewöhnlicher“ Flavonoide vorliegen. / J. Amer. chem. Soc. 87, 2068 (1965) / -Ma. [Rd 353]

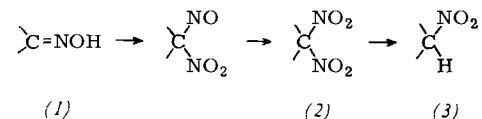
Die Reaktion von cis- und trans-1,2-Cyclohexan-diolen mit Di-halogenmethanen untersuchten J. S. Brimacombe, A. B. Foster, B. D. Jones und J. J. Willard. Bei Raumtemperatur liefert die cis-Verbindung mit CH_2Br_2 oder CH_2Cl_2 in Dimethylformamid, das suspendiertes NaH enthält, als Hauptprodukt cis-Cyclohexa-1,3-dioxolan (1), das auch bei der sauer katalysierten Reaktion entsteht, ferner 4,5:9,10-Biscyclohexa-1,3,6,8-tetraoxacyclodecan (2a), $\text{Fp} = 142-143^\circ\text{C}$, Ausbeute $\approx 2\%$. (2a) ist ein neues Ringsystem und liegt als



cis,syn,cis- oder cis,anti,cis-Verbindung vor. Das trans-Diol gibt analog vorwiegend trans-Cyclohexa-1,3-dioxolan, $\text{Kp} = 50-51^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$, daneben wenig trans-Cyclohexa-1,3,5-trioxepan (3) und ein Tetraoxacyclodecan (2b), $\text{Fp} = 166$ bis $167,5^\circ\text{C}$, das vermutlich die stabile trans,syn,trans-Struktur hat. / Chem. Commun. 1965, 174 / -Ma. [Rd 345]

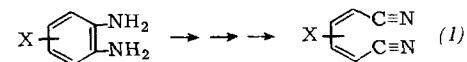
Die Oxidation von Wolfram bei 1400 bis 3150 K verfolgten P. O. Schissel und O. C. Trulson mit Hilfe eines Massenspektrometers. Die Hauptprodukte der Oxidation sind W_3O_9 , W_2O_6 , WO_3 und WO_2 in einem vom Sauerstoffdruck und der Temperatur der Metalloberfläche abhängigen Mengenverhältnis. Die Beobachtungen lassen sich durch ein Reaktionsschema deuten, in dem zwei verschieden fest an die Oberfläche gebundene Sauerstoffspezies vorkommen. / J. chem. Physics 43, 737 (1965) / -Hz. [Rd 397]

Eine neue Methode zur Synthese von Nitrosteroiden geben J. R. Bull, E. R. H. Jones und G. D. Meakins an. Nitrierung der Oxime (1) mit rauchender HNO_3 und anschließende Oxidation der Pseudonitrile mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ lieferte *gem*-Dinitroverbindungen (2), die bei vorsichtiger Hydrierung in Mononitroverbindungen (3) übergehen. Bei den 4,4-, 6,6- und 17,17-Dinitroverbindungen wurde die α -Nitro-Gruppe selektiv entfernt. Die 3-Dinitroverbindung lieferte die α - und



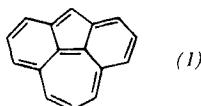
β -Mononitroverbindung. Die Reduktion des 7,7-Derivats gab die 7α -Mononitroverbindung. Bei den Mononitroverbindungen ist das Äquatorialisomere das beständige Epimere. Die relativen Stabilitäten (äquatorial/axial) hängen von der Stellung ab. / J. chem. Soc. (London) 1965, 2601 / -Ma. [Rd 354]

Die Bildung von cis,cis-1,4-Dicyanbuta-1,3-dienen (1) beobachteten K. Nakagawa und H. Onoue bei der Oxidation von o-Phenyldiaminen mit Nickelperoxyd bei Raumtemperatur in Benzol oder Äther. Die cis,cis-Konfiguration wurde auf Grund von Fixpunkt, UV-, IR- und NMR-Spektrum angenommen. Der dienophile Charakter von cis,cis-1,4-Dicyanbuta-1,3-dien ergab sich aus der Bildung des Diels-Alder-Addukts mit Cyclopentadien. Beispiele: o-Phenyldiamin \rightarrow 1,4-Dicyanbuta-1,3-dien, (1), $X = \text{H}$, $\text{Fp} = 128-129^\circ\text{C}$, 14,2 %; (1), $X = 3\text{-Methyl}$, $\text{Fp} = 70,5-71^\circ\text{C}$,



8,2 %; (1), $X = 4\text{-Methoxy}$, $\text{Fp} = 116-117^\circ\text{C}$, 11,6 %; 1,2-Diaminonaphthalin \rightarrow 1-Cyan-2-(2-cyanäthylen)-benzol, $\text{Fp} = 70-70,5^\circ\text{C}$, 25,8 %. / Tetrahedron Letters 1965, 1433 / -Ma. [Rd 355]

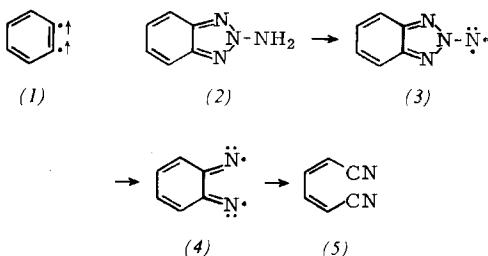
Cyclohepta[def]fluoren (1) muß, wie *P. Baumgartner, E. Wettin, G. Wagnière und E. Heilbronner* durch MO-Berechnungen nach verschiedenen Verfahren erkannten, einen ungewöhnlich tief liegenden Triplet-Zustand besitzen, der entweder tiefer oder aber höchstens 0,25 eV über dem niedrigsten Singulett-Zustand liegt. Demnach sollte das Molekül entweder als



Biradikal in einem Triplet-Grundzustand vorliegen oder in
meßbarer Konzentration der Triplet-Form mit der Singulett-
Form im Gleichgewicht stehen; die Verbindung (1) ist bisher
noch nicht dargestellt worden, ein Versuch dazu ist im Gange.
/ Helv. chim. Acta 48, 751 (1965) / Hz. [Rd 398]

[Rd 398]

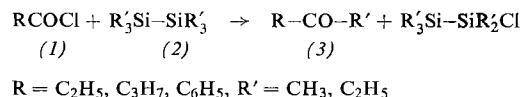
Die Oxidation von 1- und 2-Aminobenzotriazol mit Pb-Tetraacetat in Benzol untersuchten *C. D. Campbell* und *C. W. Rees*. Aus 1-Aminobenzotriazol entsteht rasch und quantitativ Dehydrobenzol, das in Abwesenheit eines Abfängers unter N_2 -Entwicklung Biphenylen mit 83 % Ausbeute bildet (Nebenprodukt \approx 0,5 % Triphenylen). 1-Amino-5-methylbenzotriazol gibt analog 2,6-Dimethylbiphenylen (67 %).



Diese Dimerisierungstendenz fehlt weitgehend bei Dehydrobenzol, das auf anderem Wege erzeugt worden ist. Möglicherweise liegt aus 1-Aminobenzotriazol erzeugtes Dehydrobenzol in einem Tripletts-Zustand, vor. Oxidation von 2-Aminobenzotriazol (2) liefert unter N₂-Entwicklung cis,cis-Muconitril (5), Fp = 127 °C, 64 % Ausbeute. Es entsteht vermutlich über die Nitrene (3) und (4). | Chem. Commun. 1965, 192 / -Ma. | RD 3561

[Rd 356]

Eine neue Synthese von Ketonen durch Einwirkung von Säure-chloriden und -anhydriden auf Hexaalkylsilane (2) fanden *E. Frainnet, R. Calas, P. Gerval, Y. Dentone und J. Bonastre*. Ein Carbonsäurechlorid (1) reagiert in Gegenwart molaren Mengen AlCl_3 mit (2) zum Keton (3). Die Ausbeute beträgt



$R = C_2H_5, C_3H_7, C_6H_5, R' = CH_3, C_2H_5$

60–85 %. Die Reaktion verläuft ziemlich rasch. Mit Dimethyltetraäthydisilan bilden sich aus den Säurechloriden gleichzeitig Methyl- und Äthylketone. Säureanhydride geben analoge Reaktionen. / Bull. Soc. chim. France 1965, 1259 / –Ma. [Rd 352]

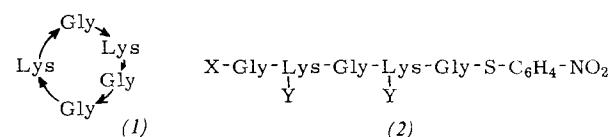
[Rd 352]

Reaktionsfähigkeit und Funktion der Thiolgruppen der Alkohol-Dehydrogenase aus Pferdeleber untersuchten *T. K. Li* und *B. L. Vallee*. Die Alkohol-Dehydrogenase (ADH) lässt sich durch Jodacetat hemmen, wobei zwei der 24 Thiolgruppen carboxymethyliert werden. Die übrigen 22 reagieren sehr viel schwerer, nach Denaturierung ist jedoch die Reaktionsfähigkeit aller Thiolgruppen gleich. Durch DPNH wird die ADH gegen Hemmung und Carboxymethylierung geschützt. Die gehemmte und zweifach carboxymethylierte ADH zeigt noch die Wechselwirkungen mit DPNH und Alkohol, wie aus Rotationsdispersion und Spektrum hervorgeht. Für die Coen-

zym- und Substratbindung sind die beiden besonders reaktionsfähigen Thiolgruppen also nicht notwendig. Die Dissoziationskonstante ($\text{pH} = 7,5$) des Komplexes zwischen carboxymethylierter ADH und DPNH ist allerdings auf $4 \cdot 10^{-5}$ erhöht (natives Enzym und DPNH: $4 \cdot 10^{-7}$). Auch der Austausch von enzymgebundenem $^{65}\text{Zn}^{2+}$ gegen Zn^{2+} verläuft schneller, die „Halbwertszeiten“ unter den gewählten Versuchsbedingungen betragen 20 Std. für das native und 14 Std. für das carboxymethylierte Enzym. / Biochemistry 4, 1195 (1965) / -Hö. [Rd 402]

Den Acetyl-CoA-Transport aus den Mitochondrien (Ort der Bildung aus Pyruvat) in den cytoplasmatischen Raum (Ort der Fettsäuresynthese) untersuchten *J. Bartley, S. Abraham* und *I. L. Chaikoff*. Vier Möglichkeiten werden diskutiert: 1. Diffusion als Acetyl-CoA; 2. Hydrolyse und Diffusion des Acetats, dann Rückbildung von Acetyl-CoA; 3. Überführung in Acetylcarnitin und dessen Transport; 4. Einbau in Citrat und Transport des Citrats oder eines seiner Umwandlungsprodukte und anschließende Freisetzung von Acetyl-CoA. Nur im Fall 4 ist mit einem Tritiumverlust bei Einsatz von methyl-tritiertem Acetyl-CoA zu rechnen. Ausgegangen wurde von $[1\text{-}^3\text{H},1\text{-}^{14}\text{C}]\text{-Glucose}$, $[6\text{-}^3\text{H},6\text{-}^{14}\text{C}]\text{-Glucose}$, $[\text{L-}3\text{-}^3\text{H},3\text{-}^{14}\text{C}]\text{-Lactat}$ und $[2\text{-}^3\text{H},2\text{-}^{14}\text{C}]\text{-Acetat}$. Das Verhältnis $^3\text{H}/^{14}\text{C}$ wurde dann verglichen mit dem der terminalen Methylgruppe der aus den vier Substraten synthetisierten Fettsäuren. Wurde das Verhältnis in den Ausgangsverbindungen gleich 1 gesetzt, so war das Verhältnis in den Fettsäuren 0,54, 0,54, 0,61 bzw. 0,90. Bei der Umwandlung von Acetat in Acetyl-CoA wird also nur sehr wenig Tritium ausgetauscht; die Ergebnisse bei Einsatz von Glucose und Lactat sind nur mit Fall 4 vereinbar. / Biochem. biophysic. Res. Commun. 19, 770 (1965) / -Hö. IRD 4011

Trypsin hydrolysiert das cyclische Pentapeptid (1) nicht. G. W. Kenner und A. H. Laird fanden, daß (1) über 24 Std. völlig resistent gegenüber Trypsin war, während das offenkettige Peptid Gly-Lys-Gly-Lys-Gly in drei Std. völlig zerlegt wurde. Ausgangsprodukt für (1) war der p-Nitrophenyl-thioester des mit Schutzgruppen (tert.-Butyloxycarbonyl = X, Benzyl-oxy carbonyl = Y) versehenen Pentapeptids (2), das in Dime-thylformamid durch Behandeln mit dem Ionenaustauscher Amberlite IRA 410 (OH-Form) cyclisiert wurde (Ausbeute



52 %). Andere cyclische Peptide entstanden nicht. Die Schutzgruppen wurden mit HBr in Eisessig entfernt und das cyclische Produkt durch Chromatographie an Amberlite IRA 410 von offenkettigen getrennt. / Chem. Commun. (London) 1965, 305. / -Hö. [Rd 399]

Die reversible Denaturierung eines univalenten Antikörperfragments gelang *P. L. Witney* und *C. Tanford*. Das Kaninchen-Antikörperfragment gegen die Haptengruppe Dinitrophenyl enthält zwei Polypeptidketten A und B, und sowohl intermolekulare als auch intramolekulare Disulfidbrücken. Durch Reduktion mit 2-Mercaptoäthanol in 6 M Guanidinhydrochlorid werden die Antikörper denaturiert (vollständiger Aktivitätsverlust). Nach Dialyse und Reoxidation werden bis 80 % der Aktivität zurückerhalten, gemessen durch fluoreszenzspektroskopisch verfolgte Titration mit Dinitrophenyl-lysin. Somit scheint auch in den Antikörpern die Spezifität allein durch die Aminosäuresequenz gegeben zu sein. Die Übereinstimmung zwischen nativem und renaturiertem Antikörperfragment zeigte sich auch darin, daß beide völlig gleichartig mit einem Antikörper reagierten, der durch Immunisierung von Ziegen durch das native Antikörperfragment (jetzt als Antigen benutzt) gewonnen war. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 53, 524 (1965) / -Hö. [Rd 373]