

Früher wurde postuliert, daß chemische Veränderungen der basischen Kernproteine durch Acetylierung und Methylierung eine Bedeutung für die Regulation der RNS-Synthese haben. Cortisol bewirkt keine Veränderung der Methylierung und Acetylierung von Histonen. Wir konnten hingegen schon nach zweiminütiger Inkubation der Zellkerne mit Cortisol

eine Erhöhung des Thiol-Gehaltes der Kernproteine feststellen. Sowohl die basischen als auch die sauren Kernproteine zeigten mehr freie SH-Gruppen.

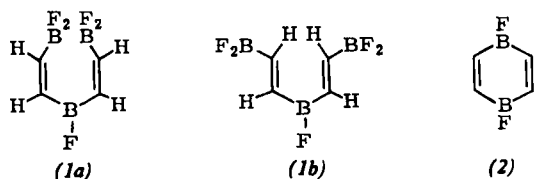
Unsere Versuche deuten darauf hin, daß Cortisol durch direkte Wechselwirkung mit den Kernproteinen die Matrizenaktivität des Chromatins erhöhen kann. [VB 174]

## RUNDSCHAU

**Das Mikrowellenspektrum von Methylcyclopropan** maßen R. G. Ford und R. A. Beaudet im Frequenzbereich 8–38 GHz. Aus der Aufspaltung der Rotationsübergänge mit hohen Quantenzahlen wurde die Potentialschwelle der innermolekularen Rotation zu  $2860 \pm 50$  cal/mol bestimmt. Dieser Wert liegt im erwarteten Bereich im Gegensatz zur früher ermittelten Torsions-Potentialschwelle von 1,1-Difluor-2-methylcyclopropan, die mit 2260 cal/mol ungewöhnlich niedrig liegt. Aus diesen Daten schließen die Autoren auf überwiegend elektrostatische Wechselwirkung zwischen Methyl-H und am Ring gebundenem H bzw. F. Das Dipolmoment von Methylcyclopropan beträgt  $0,139 \pm 0,004$  D. / J. chem. Physics 48, 4671 (1968) / -Hz. [Rd 932]

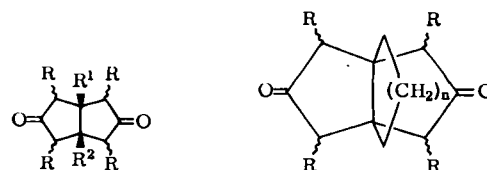
**Die Absorptionsspektren kleiner polarer Moleküle in einem unpolaren Lösungsmittel (Cyclohexan)** im fernen Infrarot (bis etwa  $40 \text{ cm}^{-1}$ ) untersuchten P. Datta und G. M. Barrow. Die beobachteten breiten Absorptionsbanden, deren Maxima vom Meßgerät zum Teil nicht mehr erfaßt wurden, beruhen auf rotationsartigen Bewegungen der polaren Moleküle, die durch häufige Zusammenstöße mit Lösungsmittelmolekülen gestört werden. Aus den Meßergebnissen lassen sich für jede Lösung zwei Parameter entnehmen; der eine gibt die Energiedifferenz zwischen zwei Rotationszuständen und der andere die mittlere zeitliche Differenz zwischen zwei Stößen mit dem Lösungsmittel an. Dieser zweite Parameter beträgt relativ unabhängig von der Natur der gelösten Moleküle etwa  $10^{-13}$  sec. Man kann daraus die freie Weglänge des rotierenden Moleküls in der Flüssigkeit zu etwa  $0,5 \text{ Å}$  abschätzen. Beispiele für die polaren Moleküle sind HCl,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ . / J. chem. Physics 48, 4662 (1968) / -Hz. [Rd 933]

**Die Reaktion von Bormonofluorid mit Alkinen** untersuchte P. L. Timms.  $\text{BF}_3$ , das im präparativen Maßstab aus  $\text{BF}_3$  und B unter vermindertem Druck bei  $1800\text{--}2000^\circ\text{C}$  erhalten werden kann, liefert bei der Co-Kondensation ( $-196^\circ\text{C}$ ) mit Acetylen einen gelben Festkörper, der beim Erwärmen schmilzt und z.T. verdampft. Die flüchtige Fraktion enthält  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{B}_2\text{F}_4$  sowie sehr wenig  $\text{C}_2\text{H}_3\text{BF}_2$  (Vinyldifluorboran?) und  $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_2\text{F}_4$ . Außerdem wurden (1) und (2) in



zusammen etwa 8% Ausbeute isoliert. (1),  $\text{Fp} = -68^\circ\text{C}$ , liegt nach Aussage der Kernresonanzspektren sowie des IR-Spektrums entweder als (1a) oder als (1b) vor. (2), das sich bei  $35^\circ\text{C}$  ohne zu schmelzen zersetzt und aus (1) durch  $\text{BF}_3$ -Abspaltung erhalten werden kann, hat u.a. ein ähnliches IR-Spektrum wie Benzochinon. Aus Propin und  $\text{BF}_3$  entstanden die drei möglichen Dimethylderivate von (2), während aus 2-Butin das Tetramethylderivat erhalten wurde. / J. Amer. chem. Soc. 90, 4585 (1968) / -Kr. [Rd 939]

**Eine einstufige Synthese von Pentalan- und Propellan-Ketonen** beschreiben U. Weiss und J. M. Edwards. Dimethyl-3-oxoglutarat liefert mit offenkettigen 1,2-Diketonen Derivate des Pentalandions, z.B. (1a)–(1d), sowie mit cyclischen 1,2-Diketonen Derivate der Propellandione (2). 1,2-Cyclohexandion und 1,2-Cyclopentandion reagieren zu (2a) und (2b),

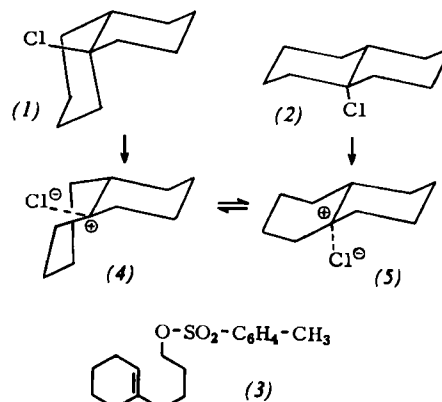


- (1a),  $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$   
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$   
 (1b),  $\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$   
 (1c),  $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$   
 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$   
 (1d),  $\text{R} = \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^1 = \text{CH}_3$   
 (2a),  $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3, n = 2$   
 (2b),  $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3, n = 1$   
 (2c),  $\text{R} = \text{H}, n = 2$   
 (2d),  $\text{R} = \text{H}, n = 1$

die ohne Isolierung in Tricyclo[4.3.3.0<sup>1,6</sup>]dodeca-8,11-dion (2c),  $\text{Fp} = 174^\circ\text{C}$ , Ausbeute 41%, bzw. Tricyclo[3.3.3.0<sup>1,5</sup>]undeca-3,7-dion (2d),  $\text{Fp} = 183^\circ\text{C}$ , Ausbeute 39%, übergeführt werden können. / Tetrahedron Letters 1968, 4885 / -Kr. [Rd 943]

**Die Überführung flüssigen Xenons in einen metallähnlichen Zustand** sollte nach M. Ross durch plötzliche Kompression gelingen. Er schließt dies aus einer abnormal großen Kompressibilität von Xenon bei hohen Temperaturen und einer Dichte, die das zwei- bis dreifache des Ausgangswertes beträgt. Ferner wird die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband mit steigender Dichte rasch kleiner. Bei 500 kbar und  $18000^\circ\text{K}$  hat demnach Xenon ähnliche Eigenschaften wie Caesium: ein Leitfähigkeitsband von 5d-Charakter ist teilweise mit Elektronen besetzt, die aus dem 5p-Valenzband geliefert wurden. / Physic. Rev. (2) 171, 777 (1968) / -Hz. [Rd 935]

**Konformere des 9-Dekalylum-Ions** wiesen A. F. Boschung, M. Geisel und C. A. Grob bei der Solvolyse von cis- (1) und trans-9-Chlordekalin (2) sowie 4-(1-Cyclohexenyl)butyl-

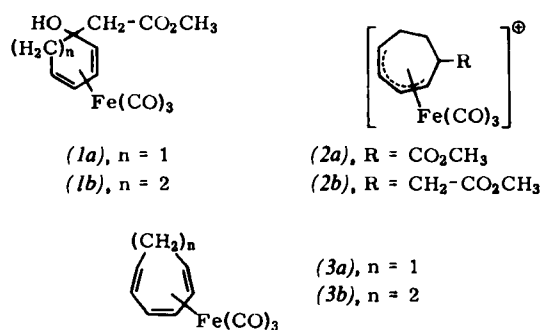


tosylat (3) nach. In Äthanol/Triäthylamin erhielten sie folgende Produkte (in %, bei (3) bezogen auf 55-proz. Gesamtausbeute an Cyclisierungsprodukten):

	Aus (1)	Aus (2)	Aus (3)
2,3,4,4a,5,6,7,8-Octahydronaphthalin	51	22	40,5
1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydronaphthalin	42	78	38,5
<i>trans</i> -9-Dekalol	5	—	6,5
<i>cis</i> -9-Dekalol	2	—	14,5

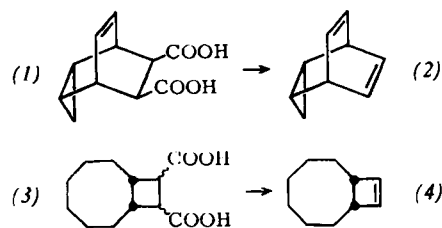
Demnach verläuft die Reaktion nicht über ein gemeinsames Carboniumion. Modellbetrachtungen zeigen, daß beim Ersatz des tetraedrischen C-9 durch ein trigonales zwei relativ starre Zwischenstufen (4) und (5) entstehen könnten, bei denen die Gleichgewichtseinstellung langsamer verläuft als die Bildung der Produkte. (3) soll sich über eine ähnliche Zwischenstufe wie (5) umsetzen. / *Tetrahedron Letters* 1968, 5169 / -Kr. [Rd 944]

**Eine Ringexpansion bei Organo-eisenverbindungen beobachten** J. Lewis und A. W. Parkins. Die Eisentricarbonylkomplexe von 2,4-Cyclohexa- und 2,4-Cycloheptadien geben mit Zink unter den Bedingungen der Reformatski-Reaktion die Hydroxyester (1a) bzw. (1b), die mit Trityl-tetrafluoroborat in



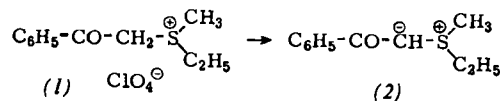
(2a) bzw. (2b) — beides Kationen mit siebengliedrigem Ring — übergehen. Mit Wasser liefert (2a) den Komplex (3a), der sich wieder zu (2a) protonieren läßt, während (2b) mit Wasser unter Ringweiterung zu (3b) reagiert. / *Chem. Commun.* 1968, 1194 / -Kr. [Rd 942]

**Die elektrolytische Decarboxylierung vicinaler Dicarbonsäuren**<sup>[1]</sup> eignet sich nach P. Radlick, R. Klem, S. Spurlock, J. J. Sims, E. E. van Tamelen und T. Whitesides sowie H. H. Westberg und H. J. Dauben jr. zur Einführung einer Doppelbindung speziell in polycyclische Systeme besser als die übliche Behandlung mit Bleitetraacetat. Beispiele: (1) → (2) (Ausbeute ≈ 35%), (3) → (4) (35%). Die Dicarbonsäuren



sind gut aus den Anhydriden zugänglich, die ihrerseits durch Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an Diene erhalten werden können. Die Elektrolyse wurde in wäßrigem Pyridin in Gegenwart von Triäthylamin bei Raumtemperatur durchgeführt. / *Tetrahedron Letters* 1968, 5117, 5123 / -Kr. [Rd 941]

**Bildung und Racemisierung von (–)-Äthylmethylsulfoniumphenacylid (2)** beschreiben D. Darwish und R. L. Tomilson. Bei der Umsetzung von optisch aktivem Äthylmethylphenacylsulfoniumperchlorat (1) mit verdünnter NaOH entstand (2), das mit Chloroform extrahiert wurde. (2), Fp = 83 bis 85 °C, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –137° (c = 0,487, Benzol), racemisiert nach der ersten Ordnung; die Halbwertszeit in CCl<sub>4</sub> bei 50 °C beträgt



≈ 40 min. Nach 160 min waren nur 5% (2) zerfallen, und zwar überwiegend in Methylphenacylsulfid. (2) racemisiert in CH<sub>3</sub>OH bei 50 °C etwa 200-mal schneller als (1). Die Racemisierung beruht offenbar auf der Inversion der pyramidal gebauten Verbindung. / *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5938 (1968) / -Kr. [Rd 945]

[1] Fichter, *Helv. chim. Acta* 24, 549 (1941).

## LITERATUR

**Reallexikon der Medizin und ihrer Grenzgebiete.** Band 1: A – Carfimum. Redaktionsleitung: G. Thiele und H. Walter. Verlag Urban & Schwarzenberg, München-Berlin-Wien 1967. 1. Aufl., XIX, 799 S., Lose-Blatt-Heftung mit Kunststoffdecke DM 140.—.

Der Verlag Urban & Schwarzenberg — dem Chemiker mindestens in Verbindung mit „Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie“ ein Begriff — hat jetzt mit der Herausgabe eines auf 4800 Seiten und über 200000 Stichworte berechneten Reallexikons der Medizin begonnen. Die Leitung der Redaktion liegt in den Händen von G. Thiele und H. Walter. Das respektable Verzeichnis der auswärtigen Mitarbeiter führt fast 300 Namen auf. In Anbetracht der lexikalischen Tradition des Verlages darf man dem Werk mit großen Erwartungen entgegensehen.

Es liegen jetzt die ersten Lieferungen vor, die die wesentlichen Züge des Lexikons bereits erkennen lassen. Weitere Bände sollen in Jahresabständen folgen. Das Gesamtwerk ist als sechsbändige Lose-Blatt-Sammlung in sehr stabilen, leicht und angenehm handzuhabenden Ordnern geplant. Der Vor-

teil dieser Anordnung liegt auf der Hand: Es ist jederzeit möglich, Nachträge oder Verbesserungen einzubringen und das Werk auf der Höhe der Zeit zu halten, ohne kostspielige Neuauflagen des Ganzen veranstalten zu müssen. Inhaltlich wollen die Herausgeber unter Medizin nicht nur die Heilkunde im strengen Sinne verstanden wissen, sondern den Rahmen so weit spannen, daß auch alle für die medizinische Praxis und Lehre wichtigen Grenzgebiete eingeschlossen sind (ein begleitender Prospekt nennt deren 22!). An dieser Stelle wird das Lexikon auch für den Biochemiker interessant, besonders wenn er in der klinischen oder physiologischen Chemie tätig ist. Nicht daß es ihm zur erschöpfenden Information über Fragen seines engeren Fachgebietes dienen sollte, sondern daß er hoffen darf, sich hier zuverlässig über Dinge unterrichten zu können, die für ihn auf der Grenze zu anderen Fächern stehen.

Wenn man als Chemiker ein solches Werk zu rezensieren hat, wendet man seinen Blick nolens volens auf diejenigen Einträge, die das eigene Fachgebiet betreffen, wohl wissend, daß keine Aussicht besteht, damit dem Unternehmen als Ganzem