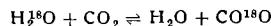


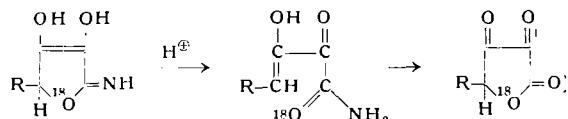
führen. Das quantitativ gebildete $H_2^{18}O$ überträgt den isotopen Sauerstoff in einem berechenbaren Gleichgewicht auf das CO_2 :



Phenole, Phenoläther und Sulfo-säuren setzen sich mit dem Reagens nicht vollständig um.

Der Einbau des ^{18}O in organische Verbindungen geschieht durch Hydrolyse von Säurehalogeniden mit $H_2^{18}O$ zu den Säuren, durch Reaktion von Grignard-Verbindungen mit $^{18}O_2$ zu Alkoholen und durch Austausch in $H_2^{18}O$. Alkohole, Äther und Säure-Derivate tauschen nicht aus; bei Aldehyden wird der Sauerstoff dagegen relativ schnell, bei Ketonen langsamer gegen ^{18}O über das Hydrat (nicht Enol) ausgetauscht.

Mit Hilfe von ^{18}O -markierten Verbindungen wurden viele Reaktionsmechanismen geklärt: Die Esterbildung und -hydrolyse (O-Acyl- und O-Alkyl-Spaltung je nach Reaktionspartner); die Acetal-Bildung (die markierte Carbonyl-Verbindung liefert isotopen-freies Acetal und $H_2^{18}O$); die Ringöffnung eines Iminolactons zum Amid in saurem Medium (es tritt keine Hydrolyse ein; unter oxydierenden Bedingungen kann der Ring wieder geschlossen werden, wobei der Sauerstoff ein Carbonium-Ion angreift);



die Van-Slyke-Reaktion mit Glutamin (auch hier Angriff eines Sauerstoffs auf ein Carbonium-Ion); die Umlagerung von Salicylsäure-Derivaten nach Brenner (Wasser ist nicht beteiligt); die biochemische Phenol-Hydroxylierung (der Sauerstoff stammt aus der Luft); die Umlagerung von Phenyl-vinyl-carbinol zu Zimt-alkohol (über ein wahrscheinlich nicht ebenes Carbonium-Ion) und die Spaltung von Cholestenol-benzozat an Al_2O_3 zu epische Cholestenol (die Bildung eines Benderschen Zwischenproduktes wurde diskutiert).

Das Isotop ^{17}O ist zu kernmagnetischer Resonanz befähigt, allerdings ist der Nachweis des nichtangereicherten Isotops etwa 10^5 -mal schwieriger als bei Protonenresonanz. Mit zunehmendem Molekulargewicht verbreitern sich die Dispersionssignale. Die untersuchten niederen Alkohole zeigen eine charakteristische Linienverschiebung (*chemical shift*). [VB 283]

GDCh-Ortsverband Bonn

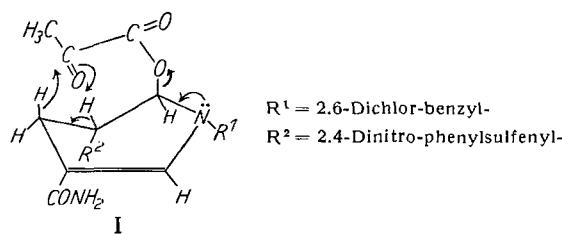
19. Januar 1960

K. WALLENFELS, Freiburg/Brsg.: Mechanismus der Wasserstoff-Übertragung mit Pyridinnucleotiden.

Die Aufnahme und Abgabe von Wasserstoff durch das Pyridiniumsalz-Dihydropyridin-System wäre prinzipiell nach drei Mechanismen möglich:

1. Getrennter Übergang von $2e$ und $1 H^+$.
2. Getrennter Übergang von $1e$ und $1 H^-$.
3. Gleichzeitiger Übergang von $2e$ und Wasserstoffkern, d. h. H^- .

Die Tatsache des direkten H-Transfers schließt die erste Möglichkeit aus, so daß zwischen 2 und 3, d. h. einem radikalischen und polaren Prozeß zu entscheiden ist. Die Synthese zahlreicher Modellverbindungen dieser Reihe ermöglichte es, den Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktivität zu ermitteln. Hierbei zeigte sich absolute Übereinstimmung im Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Reaktivität der Verbindungen in Reaktionen, bei welchen Wasserstoff-Transfer oder typische Anionen-Übertragung (Beispiel CN^-) stattfindet. Außerdem macht die äußerst niedrige Aktivierungsenergie (3–4 kcal/Mol) in diesen Oxydoreduktionen den Radikalprozeß unwahrscheinlich. Der Hydrid-Transfer findet wahrscheinlich in einem Komplex oder einer Additionsverbindung aus Wasserstoff-Donator und -Acceptor statt. Derartige Komplexe werden am Enzym gebildet. In vitro ließen sich kristallisierte Additionsverbindungen z. B. aus Dihydropyridinen und Säuren darstellen. Daß innerhalb solcher Intermediärverbindungen ein Hydrid-Transfer stattfinden kann, zeigt das Beispiel der kristallisierten Verbindung aus Brenz-



traubensäure und einem DPNH-Modell (I). Erhitzt man Brenztraubensäure mit dem Dihydropyridin einige Stunden auf $80^\circ C$, so läßt sich aus dem Reaktionsprodukt Milchsäure isolieren. Hydrid-Transfer ist auch von einem Dihydropyridin auf ein Pyridiniumsalz möglich, welches eine entsprechend hohe Anionenaffinität aufweist (Transhydrogenierung). Auch hier ist intermediäre Komplexbildung wahrscheinlich. In solchen Direktübertragungen von Wasserstoff sind die 1,4-Dihydropyridine den isomeren 1,6- und 1,2-Dihydropyridinen weit überlegen. Von den Dihydropyridinen unterscheiden sich in den Eigenschaften prinzipiell die Reduktionsprodukte, die man aus Pyridiniumsalzen durch Reduktion mit elektronenliefernden Reagenten wie Cr^{2+} , Mg in KOH oder $Zn\text{-Cu-Paar}$ erhält. Sie weisen die 1,6-Dihydropyridin-Struktur auf, sind aber dimer (Tetrahydro-6,6'-dipyridyle). Bei der Oxydation gehen sie unter Abgabe von lediglich 1 e pro Pyridin-Ring wieder in die monomeren Pyridinium-Kationen über. Zur Wasserstoff-Abgabe sind sie offenbar nicht befähigt. Auch diese Verbindungen addieren Säuren oder stark polarisierte Verbindungen wie $(NO_2)_2C_6H_3\text{SCl}$. Es wurde erörtert, ob in den natürlichen Oxydo-Reduktionskatalysen auch von dieser Reaktivität des Pyridinium-Systems Gebrauch gemacht wird. Möglichkeiten bestehen bei unter Elektronenaufnahme verlaufenden Reaktionen wie der reduktiven Dimerisierung von Farnesyl-pyro-phosphat ($2 R\text{-O-P-OP} \rightarrow R\text{-R} + 2 PP$). Hier wird reduziertes Pyridinium-nucleotid zwar gebraucht, es ist aber keine Aufnahme von Wasserstoff nachweisbar. [VB 289]

GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 25. Januar 1960

W. H. NEBERGALL, Bloomington (USA), z. Zt. Braunschweig: Hydrolyse von Phenyl-dichlorsilan¹⁾.

Die Hydrolyse von Organohalogenosilanen ist bislang meist nur an Verbindungen des Typs R_3SiX , R_2SiX_2 und $RSiX_3$ studiert worden (R = Alkylgruppe, X Halogenatom). Es finden sich keine Untersuchungen über die Hydrolyse von Verbindungen des Typs $ArSiHX_2$, in der Ar eine Aryl-Gruppe ist und wo neben dem Wasserstoff-Atom auch Halogenatome X stehen. Dem Vortr. wurde Phenyl-dichlorsilan, $C_6H_5SiHCl_2$, zur Untersuchung von der General Electric Company zur Verfügung gestellt.

Die direkte Hydrolyse von $C_6H_5SiHCl_2$ mit Wasser liefert ein gummiähnliches, polymeres Gel von hohem Molgewicht. Die Hydrolyse mit einem Wasser-Äther-Gemisch gibt jedoch ein flüssiges Hydrolysat der Formel $(C_6H_5SiHO)_x$, wobei $x \geq 3$ sein kann. Eine fraktionierte Destillation des Hydrolysat gab das cyclische Trimere $(C_6H_5SiHO)_3$, Diphenylsilan $(C_6H_5)_2SiH_2$ und 1,3-Diphenyl-disiloxan $(C_6H_5SiH_2)_2O$. Es wurde bewiesen, daß die letzten beiden Produkte durch eine Umgruppierung im Hydrolysat während der Destillation entstanden waren. Pyrolyse des gelatinösen Destillationsrückstandes liefert geringe Anteile an Benzol, Diphenylsilan, 1,3-Diphenyl-disiloxan und 2,4,6-Triphenylcyclotrisiloxan. Eine Molekulardestillation des Hydrolysat des Phenyl-dichlorsilan, um thermische Umgruppierungen zu verhindern, führt ausschließlich zum cyclischen Trimeren $(C_6H_5SiHO)_3$.

Das mittlere Molgewicht des Hydrolysats nimmt ab, wenn man die Konzentration des Phenyl-dichlorsilan im Wasser-Äther-Gemisch herabsetzt. Das cyclische Trimere wird in Polymere höheren Molekulargewichts umgewandelt, wenn es längere Zeit steht, beim Erhitzen und bei der Behandlung mit Salzsäure.

2,4,6-Triphenyl-cyclotrisiloxan wird durch Lithium-aluminiumhydrid zu Phenylsilan $C_6H_5SiH_3$ reduziert und reagiert mit Phenyl-lithium unter Bildung von Tetraphenyl-silan $(C_6H_5)_4Si$, und dem Lithiumsalz des Triphenylsilanol, $(C_6H_5)_3SiOLi$. [VB 292]

Physikalisches Kolloquium Heidelberg

am 15. Januar 1960

J. ZÄHRINGER, Heidelberg: Neuere Ergebnisse über K-Arte und Bestrahlungsalter von Meteoriten und Teklitien.

In letzter Zeit wurden in Meteoriten mehrere kleinste radioaktive und stabile Elemente nachgewiesen, die durch Kernreaktionen der kosmischen Ultrastrahlung entstanden sind:

3H , 3He , 4He , ^{10}Be , $^{20, 21, 22}Ne$, ^{26}Al , $^{36, 37, 38, 39}Ar$, ^{40}K , ^{45}Sc .

Die Größe der Aktivitäten ist z. B. bei 3H 0,5–0,1 Zerf/min·g bei ^{36}Cl 0,03 bis 0,003 und bei ^{40}K 0,003 Zerf./min·g. Hieraus ergibt sich als wichtiges Resultat, daß die Zahl der Teilchen/cm² der kosmischen Strahlung außerhalb der Erde mindestens doppelt so groß ist wie die 1954 am Nordpol gemessene Teilchenzahl. Ferner kann man aus diesen Aktivitäten schließen, daß sich die kosmische Strahlungsintensität innerhalb der letzten 10^9 a nicht wesentlich geändert hat.

¹⁾ Dissertation W. F. Mivelaz jr., Indiana University 1956.