

wurde [18], sind die Brückenkopf-Silicium-Chlor-Bindungen in 1.3.5.7-Tetrachlor-1.3.5.7-tetrasila-adamantran sehr wenig reaktionsfähig. Diese Struktur besitzt keine Winkel- und Konformationsspannung. Infolgedessen fehlt eine I-Spannung, die den Wechsel von einem S_N2 - zu einem Si(5)- oder Si(6)-Mechanismus begünstigen könnte. Der (reine oder modifizierte) S_N2 -Mechanismus, wie er für die Hydrolyse von R_3Si^*Cl üblich ist, kann nicht eintreten, da die Brückenkopf-Siliciumatome keine Waldensche Umkehr erleiden können und ein Angriff der Base „von hinten“ auf die Silicium-Atome infolge der Käfigstruktur des Moleküls nicht möglich ist.

[18] A. L. Smith u. H. A. Clark, J. Amer. chem. Soc. 83, 3345 (1961).

Für die langjährige großzügige Unterstützung meiner Untersuchungen danke ich meinen Freunden bei der Dow Corning Corporation, Midland, Michigan (USA), insbesondere Dr. M. J. Hunter, Dr. A. J. Barry, Dr. S. L. Bass und Dr. W. R. Collings. Für ihre Mitarbeit und alle Bemühungen, welche die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht haben, danke ich meinen Schülern und ebenso meinen Lehrern, insbesondere meinem Research Professor, Prof. Dr. Frank C. Whittmore, und meinem ersten und bedeutendsten Lehrer, meinem Vater Harry Sommer.

Übersetzt von Dr. Günter Koch, Heidelberg

Eingegangen am 31. Juli 1961 [A 169]

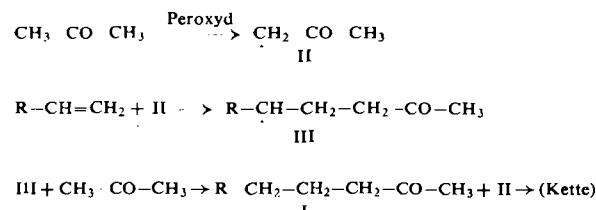
ZUSCHRIFTEN

Zur Addition von Ketonen an Olefine

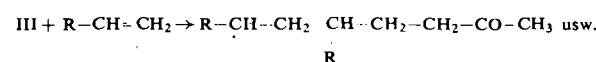
Von Prof. Dr. A. Rieche, Dipl.-Chem. E. Gründemann und Dozent Dr. Ernst Schmitz

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Wir fanden, daß Aceton mit Olefinen beim Erhitzen mit einer kleinen Menge geeigneter Peroxyde [1] (z. B. Di-tert.-butylperoxyd, Mesityloxydperoxyd [2]) auf 150 °C über II und III das Alkanon I bildet:



Neben der 1:1-Addition tritt Telomerisation ein:



Ausgehend von diesem Befund und älteren Beobachtungen [3] konnten wir die Addition von Ketonen an Olefine zu einer allgemein anwendbaren Reaktion ausbauen. Methyläthylketon reagiert an seiner α -Methylen-Gruppe. Aus Aceton und Äthylen erhielten wir mit Di-tert.-butylperoxyd 54 % Pentanon-(2) und höhere Alkanone vom Typ I. Hexen-(1) lieferte in 48 % Ausbeute Nonanon-(2) neben 2:1 und 3:1-Produkten.

Aus Dodecen erhielten wir in 52 % Ausbeute Pentadecanon-(2) ($K_{p,1} = 96-100^\circ\text{C}$, $F_p = 38-41^\circ\text{C}$). Aus Undecensäuremethylester entsteht 13-Keto-tetradecan-säuremethylester in 40 % Ausbeute ($F_p = 38-40^\circ\text{C}$; $K_{p,15} = 190-196^\circ\text{C}$). Methyläthylketon und Decen-(1) liefern 3-Methyltridecanon-(2) ($K_{p,2} = 88^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 22. Januar 1962 [Z 203]

[1] A. Rieche, E. Schmitz u. E. Gründemann, Angew. Chem. 73, 621 (1961).

[2] Chem. Ber. 93, 2443 (1960).

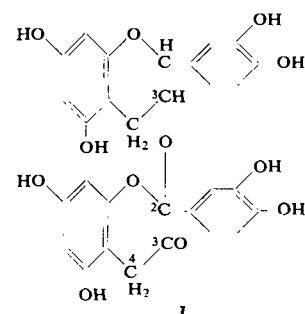
[3] M. S. Kharasch, J. Kuderna u. W. Nudenberg, J. org. Chemistry 18, 1225 (1953).

Zusammengesetzte Pro-anthocyanidine

Von Prof. Dr. K. Freudenberg und Dr. K. Weinges

Organisch-Chemisches Institut der Universität und Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

Die farblosen Pro-anthocyanidine [1] bilden mit Säure Anthocyanidin. Zwei neuartig zusammengesetzte Pro-anthocyanidine wurden in den Beeren des Weißdorns (*Crataegus oxyacantha*) gefunden [2]. Das eine ist eine Verbindung von Epicatechin mit Cyanidan-triol-(2.3.4), das andere von Epicatechin mit der Vorstufe eines anderen Anthocyanidins, vermutlich des Delphidins [1]. Aus den Früchten der *Gleditschia triacanthos* wurde nun ein Pro-anthocyanidin isoliert, das mit Säuren in (+)-Catechin und Cyanidin zerfällt. In diesem Fall steht das Hydroxyl 2 der Ketoform des Pseudocyanidins in



Ketalbindung mit dem Hydroxyl 3 des (+)-Catechins (I). Gemeinsam ist den drei „zusammengesetzten Pro-anthocyanidinen“, die zugleich Gerbstoffe sind, die Stabilisierung der im freien Zustand offenbar unbeständigen Pseudoformen der Anthocyanidine durch Ketal-Bindung. Wahrscheinlich gehört zu dieser neuen Gruppe von Naturstoffen eine von W. G. C. Forsyth und J. B. Roberts [3] in Cacaobohnen gefundene Substanz. Die bisher bekannten Pro-anthocyanidine sind Flavan-3,4-diole, von denen es in der Natur mehr Typen gibt als entspr. Anthocyanidine. Noch ist nicht erwiesen, daß sie als Vorstufen der natürlichen Anthocyanidine sind. Bei den neuen Pro-anthocyanidinen dagegen steht die farbgebende Komponente bereits auf der Oxydationsstufe des Anthocyanidins, das sich mit verd. Säure bildet. Anthocyanidine kommen in der Natur nur als Glykoside, die Anthocyane,

vor; sofern sie auf dem geschilderten Weg entstehen, müßten sie auf der letzten Stufe der Biogenese glykosidert werden. Auch H. Reznik [4] sieht aus anderen Gründen die Glykosidierung als den letzten Vorgang an.

Eingegangen am 1. Februar 1962 [Z 211]

[1] Bezeichnung: K. Freudenberg u. K. Weinges, Tetrahedron 8, 336 (1960).

[2] K. Freudenberg u. K. Weinges, Tetrahedron Letters (London) 8, 267 (1961). K. Weinges, Chem. Ber. 94, 3032 (1961).

[3] Chem. and Ind. 1958, 755.

[4] Sitzber. Heidelbg. Akad. d. Wiss. 1956, 2. Abh.

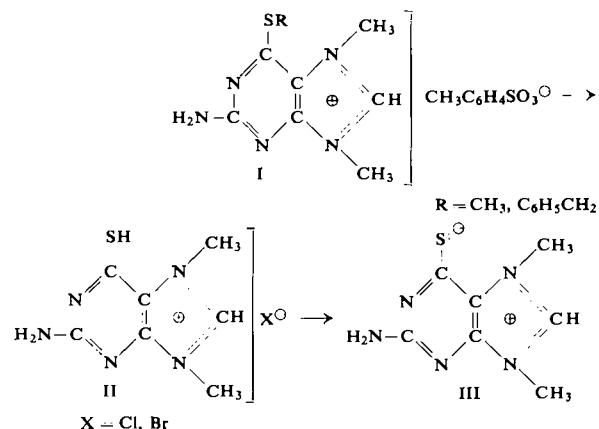
Über N.S-Betaine in der Purin-Reihe

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dipl.-Chem. H. Heise,
Dr. O. Christmann und Dr. P. Schellenberg

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische
Technologie der T.H. Stuttgart

In Erweiterung unserer Arbeiten über Xanthiniumbetaine [1] stellten wir zur Synthese der bisher unbekannten N.S-Betaine in der Purin-Reihe aus 6-Mercapto- bzw. 6-Benzylmercapto-guanin mit p-Toluolsulfonsäuremethylester das 6-Methyl- bzw. 6-Benzyl-mercaptop-2-amino-7,9-dimethyl-purinium-p-toluolsulfonat (I) her. Die Methylmercapto-Gruppe ließ sich mit Cl₂ gegen Chlor austauschen, das Chlor sodann mit Thioharnstoff gegen die Mercapto-Gruppe unter Bildung des 6-Mercapto-2-amino-7,9-dimethyl-purinium-chlorids (II, X = Cl). Die Abspaltung der Benzylgruppe gelang mit Aluminiumbromid in Toluol und führte direkt zum 6 - Mercapto - 2 - amino - 7,9 - dimethyl - puriniumbromid

(II, X = Br). Die Behandlung der erhaltenen Salze (Chlorid, Bromid) mit Ammoniak ergab jeweils das N.S.-Betain (III).



Unter Verwendung der Aluminiumbromid-Methode zur Abspaltung der Benzylgruppe konnten analog als weitere Betaine das 6-Thio-2-hydroxy- und das 2-Thio-6-hydroxy-7,9-dimethyl-purinium-betaein dargestellt werden. Die Ausbeuten der einzelnen Stufen waren durchweg gut.

Bei der Umsetzung von 6-Methylmercapto-2-amino-7,9-dimethyl-purinium-p-toluolsulfonat (I, R = CH₃) mit Jodwasserstoff in Phenol bzw. Eisessig/Acetanhydrid konnten wir ebenfalls die Abspaltung einer Methylgruppe beobachten.

Eingegangen am 5. Februar 1962. [Z 210]

[1] H. Bredereck, G. Kupsch u. H. Wieland, Chem. Ber. 92, 566 (1959); H. Bredereck, O. Christmann u. W. Koser, Chem. Ber. 93, 1206 (1960).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Untersuchung der Lichtabsorption eines cyclischen Polyens mit Analogrechnern

K. H. Drexhage, F. Seelig und H.-D. Försterling, Marburg/L.
Marburger Chemische Gesellschaft, am 17. November 1961

Auf Grund des verfeinerten Elkteronengasmodeells müssen im Cyclotetrasadodecaen ($C_{24}H_{24}$), einem Molekülring mit durchkonjugierten Doppelbindungen, alternierend längere und kürzere CC-Bindungen (Bindungslängen 1,47 Å und 1,35 Å) auftreten. Man erwartet eine schwache Bande bei 520 m μ , die durch den Sprung eines Elektrons aus dem obersten besetzten Zustand (Bäuche der Elektronenwelle an den Doppelbindungen) in den nächst höheren Zustand (Wellenbüche an den Einfachbindungen) zustande kommt. Der Elektronensprung ist mit einer starken Schwingung des Molekülgerüsts verknüpft und die erwartete Bande daher ungewöhnlich breit (Halbwertsbreite 220 m μ). Tatsächlich fand Sondheimer eine schwache Bande der Halbwertsbreite 180 m μ mit Maximum bei 520 m μ .

Weiterhin ergaben sich nach dem verfeinerten Elektronengasmodeell bei Vernachlässigung der Elektronenkorrelation 30 weitere Übergänge im Ultravioletten. Sie vermischen sich durch den Korrelationseffekt. Die quantenmechanische Behandlung dieses Effekts führt auf dasselbe System von Differentialgleichungen, dem die Schwingungen gekoppelter mechanischer Oszillatoren gehorchen. Zur Behandlung dieses Gleichungssystems wurde ein Analogrechner aus gekoppelten elektrischen Schwingkreisen entwickelt, der die Lichtabsorption im Molekül simuliert und das Spektrum zu berechnen gestattet. Die quantenmechanische Berechnung der Kopplungskoeffizienten dieses Oszillatorensystems führte auf komplizierte Integrale, die formal dem Potential zweier Sy-

teme von Punktladungen entsprechen. Um sie zu lösen, wurde ein Elektrolytrog-Analogrechner entwickelt, in dem die Punktladungen durch Quellen und Senken stationärer Ströme ersetzt sind. Im betrachteten Fall von $C_{24}H_{24}$ ergaben sich so an Stelle der bei Vernachlässigung der Korrelation erhaltenen 30 Übergänge eine starke Bande bei 365 m μ ($f_{\text{theor.}} = 3,90$) und zwei schwächere bei 270 m μ ($f_{\text{theor.}} = 0,29$) bzw. 241 m μ ($f_{\text{theor.}} = 0,44$). Tatsächlich findet Sondheimer experimentell eine starke Bande mit Doppelmaximum bei 350 und 363 m μ ($f_{\text{exp.}} = 3,14$) und eine Bande bei 264 m μ ($f_{\text{exp.}} = 0,25$) (der Bereich unterhalb 250 m μ ist nicht untersucht). Das Doppelmaximum der starken Bande ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß das Molekül aus sterischen Gründen nicht genau eben gebaut ist.

[VB 553]

Carbene in Reaktionen metallorganischer Verbindungen

W. Kirmse, Mainz

Marburger Chemische Gesellschaft, am 19. Januar 1962

Die Bildung von Methylen-, Alkyl- und Dialkylcarbenen nach folgenden Reaktionen wurde besprochen:

- a) $R-CH_2Cl + R'Na \rightarrow R-CH_2: + R'H + NaCl$ [1]
- b) $R-CBr_2- R' + R'Li \rightarrow R-\overset{\cdot}{C}-R' + R'-Br + LiBr$ [2]
- c) $R-\overset{\cdot}{C}-Cl + R'Li \rightarrow R-\overset{\cdot}{C}-R' + LiCl$ [2]

[1] W. Kirmse u. W. v. E. Doering, Tetrahedron 11, 266 (1960).

[2] Einige frühere Ergebnisse mit b) und c) vgl. Angew. Chem. 73, 540 (1961).