

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]

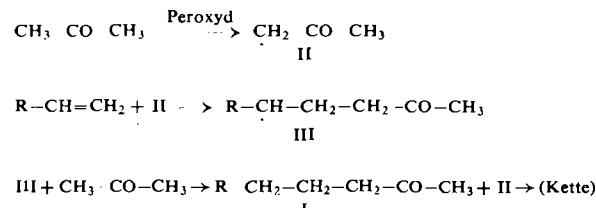
ZUSCHRIFTEN

Zur Addition von Ketonen an Olefine

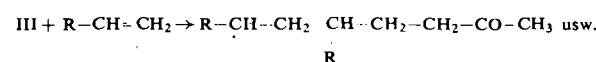
Von Prof. Dr. A. Rieche, Dipl.-Chem. E. Gründemann und Dozent Dr. Ernst Schmitz

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) ($K_{p0,1} = 96-100^\circ\text{C}$, $F_p = 38-41^\circ\text{C}$). Aus Undecensäuremethylester entsteht 13-Keto-tetradecan-säuremethylester in 40 % Ausbeute ($F_p = 38-40^\circ\text{C}$; $K_{p15} = 190-196^\circ\text{C}$). Methyläthylketon und Decen-(1) liefern 3-Methyltridecanon-(2) ($K_{p0,2} = 88^\circ\text{C}$).

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).

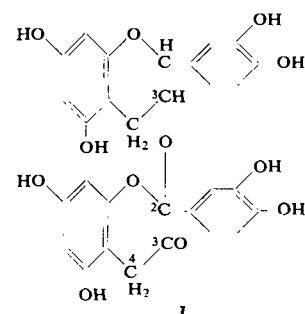
[3] M. S. Kharasch, J. Kuderna u. W. Nudenberg, J. org. Chemistry 18, 1225 (1953).

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 fargebende Komponente bereits auf der Oxydationsstufe des Anthocyanidins, das sich mit verd. Säure bildet. Anthocyanidine kommen in der Natur nur als Glykoside, die Anthocyane,