

Nach der Synthese des Cycloheptan-1,3-dions [108] wurden zur Darstellung der höheren Cycloalkan-1,3-dione zwei neue Verfahren ausgearbeitet, die von den cyclischen Monoketonen [109] oder den cyclischen Monoolefinen der gewünschten Ringgröße ausgehen.

1. Cycloalkanon \rightarrow 1-Chlor-1-cycloalkan \rightarrow 3-Brom-1-chlor-1-cycloalkan \rightarrow 3-Oxo-1-chlor-1-cycloalkan \rightarrow Cycloalkan-1,3-dion.

2. Cycloalkan \rightarrow 1,2-Dibrom-cycloalkan \rightarrow 1-Brom-1-cycloalkan \rightarrow 1,3-Dibrom-1-cycloalkan \rightarrow 3-Acetoxy-1-brom-1-cycloalkan \rightarrow 3-Hydroxy-1-brom-1-cycloalkan \rightarrow 3-Oxo-1-brom-1-cycloalkan \rightarrow Cycloalkan-1,3-dion.

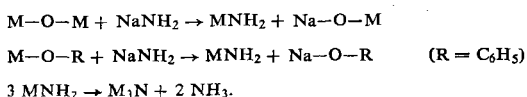
Während Verbindungen der Cyclopentan- [110] und Cyclohexanreihe im festen Zustand in ihrer Enolform als vinyloge Carbonsäuren und nur in hydrophoben Medien völlig oder weitgehend als β -Diketone vorliegen [111], sind die Verbindungen mit 7, 8 und 9 Ring-C-Atomen in Substanz und in allen neutralen Lösungsmitteln nicht oder nur wenig enolisiert, was mit der Mobilität ihrer Ringe erklärt wird. Die β -Diketone des 11- und 12-Ringes dagegen ähneln in ihren Eigenschaften dem offenkettigen Acetylaceton, weil sie wie dieses „cis“-Enolchelat zu bilden vermögen.

Synthese und Eigenschaften neuer Tris-Organometall-Amine

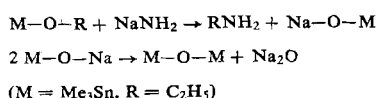
O. J. Scherer (Vortr.), J. F. Schmidt und Max Schmidt, Marburg

Verbindungen vom Typ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NM}$ wurden untersucht ($\text{M} = \text{Me}_3\text{Ge}, \text{Me}_3\text{Sn}, \text{Me}_3\text{Pb}, \text{Me}_2\text{P}, \text{Me}_2\text{As}, \text{Me}_2\text{Sb}, \text{MeS}$ und MeSe , wobei $\text{Me} = \text{CH}_3$). Zur Synthese wurde Natriumbis-(trimethylsilyl)-amid mit den entsprechenden Halogen-Organyl-Verbindungen der IV. und V. Hauptgruppe oder den Dimethyl-dichalkogenen umgesetzt. Die Verbindungen eignen sich gut zum Studium des relativen induktiven Effektes homologer Elemente der Hauptgruppen.

Zur Darstellung von Tris-Organometall-Aminen der Zusammensetzung M_3N ($\text{M} = \text{Me}_3\text{Sn}, \text{Me}_2\text{As}, \text{Me}_2\text{Sb}$) wurden in der Spaltung von Metall-Sauerstoff-Bindungen sowie Metall-Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungen mit Natriumamid zwei neue Synthesen gefunden:



Es konnte in keinem Fall die Amin(MNH_2)- oder Iminstufe (M_2NH) gefaßt werden. Die Spaltung von M-O-R kann je nach R auch umgekehrt gelenkt werden:



Interessant ist die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ mit Lithium-methyl: neben Lithium-bis-(trimethylstannyl)-amin, $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NLi}$, entsteht auch Dilithium-(trimethylstannyl)-amin, $\text{Me}_3\text{SnNLi}_2$.

[108] B. Eistert, F. Haupter u. K. Schank, Österr. Chemiker-Ztg. 62, 311 (1961); Liebigs Ann. Chem. 665, 55 (1963).

[109] B. Eistert u. K. Schank, Tetrahedron Letters 1964, 429.

[110] J. H. Booth, R. G. Wilkinson, S. Kushner u. J. H. Williams, J. Amer. chem. Soc. 75, 1732 (1953).

[111] B. Eistert u. W. Reiss, Chem. Ber. 87, 92, 108 (1954).

Zur Untersuchung von Strahlenschäden und des Wirkungsmechanismus von Strahlenschutzsubstanzen wird die Aktivität der Decarboxylase für aromatische Aminosäuren mit Hilfe eines „Autoanalyser-Systems“ bestimmt. Mäuseleber wird homogenisiert und der Überstand nach dem Zentrifugieren lyophilisiert. Das wieder gelöste Präparat wird automatisch dialysiert, mit einer Lösung von o-Tyrosin und Pyridoxal-5-phosphat gemischt und bei 37°C inkubiert. Das durch Säure freigesetzte CO_2 wird von einer Phenolphthaleinlösung aufgenommen und deren Entfärbung von einem Linienschreiber aufgezeichnet. Die gleichzeitige automatische Bestimmung der Proteinkonzentration nach Lowry erlaubt die Berechnung von spezifischen Aktivitäten. Von jeder Probe, je aus der Leber zweier Mäuse, erhält man zwei Werte für die enzymatische Aktivität, eine Kontrolle und drei Proteinwerte. Die Methode ist schnell und materialsparend; sie liefert reproduzierbare und genauere Ergebnisse als mit konventionellen Methoden.

Über den Mechanismus der Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Styrylchlorid

M. Schlosser (Vortr.) und V. Ladenberger, Heidelberg

Styrylchlorid (1) konnte gaschromatographisch in das reine cis- und trans-Isomere getrennt werden. Bei deren Umsetzung mit lithiumorganischen Reagentien, insbesondere mit Phenyllithium, in Diäthyläther bei 0°C ergab sich:

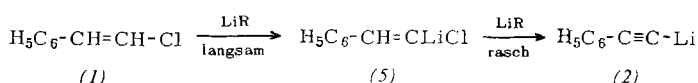
Einziges Reaktionsprodukt ist Lithium-phenylacetylenid (2). – Die Reaktionsgeschwindigkeiten gehorchen streng dem Gesetz der 2. Ordnung. – Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten hängen stark von der eingesetzten lithiumorganischen Base ab: $\text{Li}(\text{n})\text{C}_4\text{H}_9 > \text{LiC}_6\text{H}_5 > \text{LiCH}_3$. – LiBr und LiI verlangsamten die Reaktion durch Komplexbildung mit der lithiumorganischen Base. – Die HCl-Abspaltung aus trans-Styrylchlorid läuft 9,9-mal schneller ab als aus cis-Styrylchlorid. – Phenylacetylen (3) ist keine Zwischenstufe in der zu (2) führenden Gesamtreaktion.

Der Umsatz und die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch ermittelt. Phenylacetylen (3) als Zwischenstufe wurde auf Grund von Konkurrenzexperimenten ausgeschlossen: (1) reagiert im Gegensatz zu (3) bei Einwirkung eines Gemisches von n-Butyllithium und überschüssigem Methyl-lithium fast ausschließlich mit der stärkeren Base n-Butyllithium.

Die Ergebnisse widerlegen früher diskutierte Mechanismen [112], nach denen es sich um einen termolekularen Prozeß, eine β -Eliminierung [zu (3)] oder eine α -Eliminierung [zu (4)] handeln sollte.



Stattdessen wird angenommen, daß (1) in der ersten Reaktionsstufe in das α -metallierte Zwischenprodukt (5) übergeführt und daraus in einer zweiten Stufe Chlorwasserstoff abgespalten wird (α -Metallierung + β -Eliminierung):



[112] G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1474 (1941); G. Wittig u. G. Harborth, ibid. 77, 315 (1944); S. J. Cristol u. R. F. Helmreich, J. Amer. chem. Soc. 77, 5034 (1955).