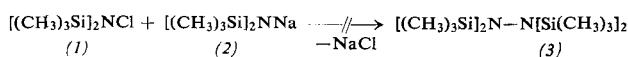


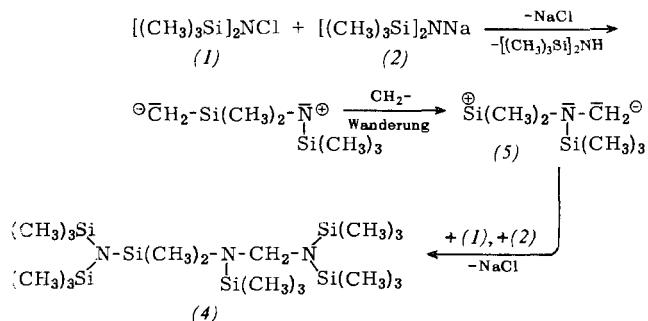
stoffbasen (Ammoniak, Aminen, Pyridin) reagieren die Silylchloramine heftig.

Entgegen der Erwartung führt die Umsetzung der Stickstoffbase $[(CH_3)_3Si]_2NNa$ (2) mit (1) nicht zu dem bisher noch unbekannten Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin (3),



sondern zu der kettenförmigen Verbindung (4). Die Bildung von (4) lässt sich über (5) (formal ein Silico-azomethin-methylid) erklären.

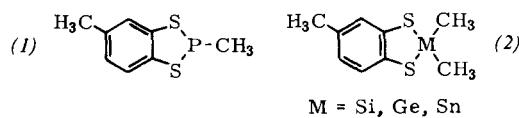
Die Zwischenstufe (5) konnte mit Silazan abgefangen werden.



Über einige zweikernige Heterocyclen

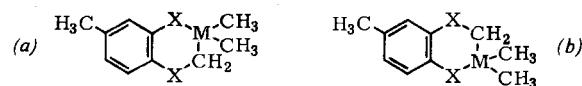
M. Wieber (Vortr.) und M. Schmidt, Marburg

Die Organometalloidhalogenide CH_3PCl_2 , $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_2GeCl_2$ und $(CH_3)_2SnCl_2$ wurden in inertnen Lösungsmitteln mit Toluol-3,4-dithiol bei Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor umgesetzt. Es entstanden dabei in sehr guten Ausbeuten zweikernige Heterocyclen (1) bzw. (2).



Organometalloidmonohalogenide, die am organischen Rest halogeniert sind, z.B. Chlormethyl-dimethylchlorsilan oder -german, reagieren ebenfalls mit Toluol-3,4-dithiol und seinem Sauerstoffanalogen unter Ringbildung.

Durch die 1H -NMR-Spektren konnte nachgewiesen werden, daß dabei Gemische von (3a) und (3b), (4a) und (4b) bzw. (5a) und (5b) entstehen. Form (b) bildet sich bevorzugt [$(a):(b) = 1:3$].



(3): $X = S$, $M = Si$; (4): $X = S$, $M = Ge$; (5): $X = O$, $M = Si$

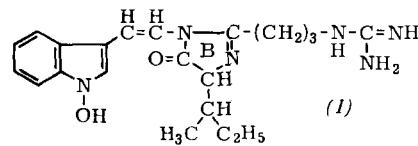
Prinzipiell unterschiedlich verläuft die Hydrolyse von 5- und 6-Ring. Während im ersten Fall Toluol-3,4-dithiol neben polymerem Organometalloidoxyd zurückgebildet wird, entsteht im zweiten Fall organofunktionelles Siloxan bzw. Germoxan.

Die Fluoreszenz arylsubstituierter 3-Styrylindole, Modellkörper des Cypridina-Luciferins

M. Wilk (Vortr.) und G. Sommer [*], Frankfurt/M.

Hirata, Shimomura und Eguchi [153] erklären die langwellige Absorption (4350 \AA) des Luciferins (1) der Ostracoden *Cypridina hilgendorfi* durch die Verlängerung des Konjugationsystems über die Äthylenbrücke. Modellkörper mit ähnlichen

[*] G. Sommer, Diplomarbeit, Universität Frankfurt/M., 1963.
[153] Y. Hirata, O. Shimomura u. S. Eguchi, Tetrahedron Letters 5, 4 (1959).



Elektronenkonfigurationen absorbieren jedoch im viel kurzwelligeren Bereich (z.B. 4'-Acetamino-3-styrylindol bei 3375 \AA und 4'-Dimethylamino-3-styrylindol bei 3400 \AA). Auch die Einführung von Pyridin oder Chinolin als Ring B ergibt nur Rotverschiebungen bis etwa 3900 \AA . Substituierte 1-Hydroxy-indole zeigen keine nennenswerte Veränderung der Absorption gegenüber den OH-freien Verbindungen. Wir nehmen daher an, daß die OH-Gruppe im Cypridina-Luciferin nicht an C-1 sitzt, sondern an C-5 oder C-6; dies sollte eine stärkere Rotverschiebung bewirken.

Die Absorptionskurve des Luciferins entspricht dem „cis-Stilben-Typ“, seine Emission liegt bei 4800 \AA (cis-Stilbene fluoreszieren nicht!). Dieser Widerspruch läßt sich wie folgt deuten: Blockiert man die photochemische cis-trans-Isomerisierung durch Fixierung des Moleküls an Oberflächen (Enzym?), so können auch cis-Stilbene zur Fluoreszenz angeregt werden. Das 4,5-Diphenylimidazol besitzt ein fast reines cis-Stilben-Absorptionsspektrum und fluoresziert sehr gut.

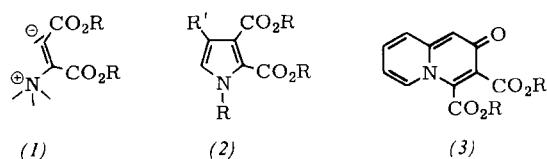
Unsere Modellkörper emittieren im Vergleich zum unsubstituierten Indol nur düftig, weil hier eine sehr schnell verlaufende cis-trans-Photoisomerisation einsetzt, welche die Anregungsenergie verbraucht. Im fixierten Zustand (Papierchromatogramm) zeigen einige Substanzen (Ring B heterocyclisch) sehr intensive Fluoreszenz (Maxima bis 4900 \AA).

An α -Phenyl-3-indolyl-acrylsäureäthylester und 1-Hydroxy-2-phenylindol laufen bisher noch nicht aufgeklärte Photoreaktionen ab, die sich durch die zeitliche Zunahme der Fluoreszenz-Intensitäten während des Belichtens verfolgen lassen.

Über Betainkomplexe verlaufende Additionen an die Dreifachbindung

E. Winterfeldt, Berlin

Die Reaktionen tertärer Amine mit Verbindungen, die aktivierte Dreifachbindungen enthalten, werden durch die Annahme eines Betainkomplexes (1) gedeutet. Beispiele für eine



Stabilisierung des Komplexes durch Cyclisierung sind die Reaktion mit α -Dialkylaminoketonen zu Pyrrolen (2) sowie mit 2-Pyridylessigsäuremethylester zum Chinolizon (3).

Der stabile Betainkomplex (4) läßt sich mit Dimethylsulfoxid darstellen. Dieses Betain reagiert über (5) zu (6). Das allgemeine chemische Verhalten von (4) ist durch den nucleophilen Angriff am Schwefel bestimmt. Man gelangt glatt zu Verbindungen vom Typ (7).

