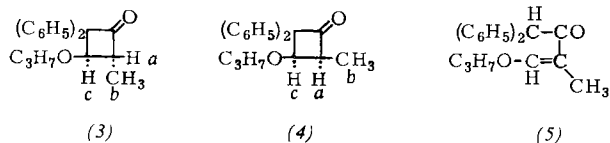


Nach 7-tägiger Reaktion des Diphenylketens mit trans-Propenyl-propyläther [4] in absolutem Äther bei 20 °C gelangt man nach Entfernung von etwas Keten-Dimerem zu 86 % (3), $F_p = 35-37^\circ\text{C}$, $\nu_{\text{C=O}} = 1780\text{ cm}^{-1}$. Die Vereinigung mit cis-Propenyl-propyläther [4] zu 85 % öligem, analysenreinem (4) mit $\nu_{\text{C=O}} = 1778\text{ cm}^{-1}$ erfordert nur eine Stunde. Die NMR-Spektren der Rohprodukte verraten keine wechselseitige Verunreinigung der Addukte (3) und (4); 2,5 % (4) in (3) und 3,8 % (3) in (4) waren in künstlichen Mischungen erkennbar. Im Konkurrenzversuch reagierte der cis-Enoläther mit Diphenylketen 170-mal rascher als das trans-Isomere.



Die NMR-Spektren lehren, daß die konfigurative Beziehung der geometrisch isomeren Enoläther in den Addukten erhalten bleibt. Einführung einer Methylgruppe verschiebt das Signal eines cis-ständigen H am Nachbarkohlenstoff nach höherem, das eines trans-ständigen nach tieferem Feld; das Dublett des tertiären Protons *c* erscheint für (3) bei 5,62 τ , für (4) bei 5,28 τ . Die Methyl-Dubletts *b* liegen bei 8,74 bzw. 8,77 τ . J_{ac} beträgt 7,0 Hz für das trans- und 8,1 Hz für das cis-Addukt; allerdings gilt die Karplus-Regel [5] in viergliedrigen Ringen nicht zuverlässig.

In siedendem Xylol gehen (3) und (4) nahezu quantitativ in den gleichen offenen Acyl-enoläther (5) über. Dessen Konstitution ergibt sich aus analytischen Daten, NMR- und IR-Spektren sowie aus der sauren Hydrolyse zu 1.1-Diphenylbutan-2-on.

Auch Dimethylketen lagert sich stereospezifisch an trans- und cis-Propenyl-propyläther zu diastereomeren Cyclobutanonen an. Wiederum reagiert die cis-Form rascher. Im NMR-Spektrum erscheint das Dublett des tert. H an C-3 im trans-Addukt bei 6,52 τ ($J_{ac} = 6,4\text{ Hz}$), im cis-Addukt bei 6,12 τ ($J_{ac} = 8,3\text{ Hz}$).

Die stereoselektive cis-Addition macht eine Zwischenstufe gemäß (2) unwahrscheinlich. Wir nehmen eine einstufige Mehrzentren-Cycloaddition an.

Eingegangen am 24. September 1964 [Z 832]

[1] H. Staudinger u. E. Suter, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1092 (1920); H. Staudinger u. P. J. Meyer, Helv. chim. Acta 7, 19 (1924).

[2] C. D. Hurd u. R. D. Kimbrough, J. Amer. chem. Soc. 82, 1373 (1960).

[3] R. H. Hasek, P. G. Gott u. J. C. Martin, J. org. Chemistry 29, 1239 (1964).

[4] W. Rottig u. O. Liethen, Ruhrchemie A.-G., Dtsch. Bundespat. 1019090 (1957); Chem. Abstr. 54, 10403 (1960).

[5] M. Karplus, J. chem. Physics 30, 11 (1959); H. Conroy: Advances in Organic Chemistry. Interscience, New York 1960, Bd. 2, S. 308.

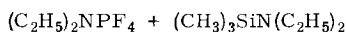
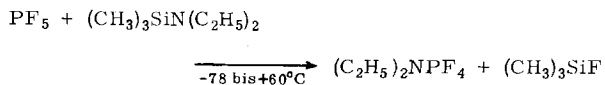
Eine neue Methode zur Darstellung von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen [1]

Von Dr. R. Schmutzler

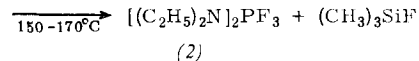
E. I. duPont de Nemours & Co., Explosives Department, Experimental Station, Wilmington 98, Del. (USA)

Bei der Reaktion von Hexamethyldisiloxan und Trimethylsilyläthern mit Lewis-aciden Phosphorfluoriden wie RPF_4 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}_3$ [2] wurde Spaltung der Si-O-Bindung und Freisetzung der Trimethylsilylgruppen als Trimethylfluorsilan beobachtet.

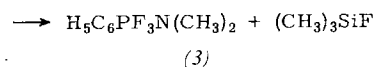
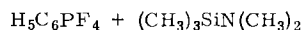
Die Anwendung dieses Prinzips auf Dialkylamino-trimethylsilane ermöglicht eine bequeme Darstellung neuartiger Phosphor-Fluor-Stickstoff-Verbindungen [3]. Das Schema zeigt Beispiele.



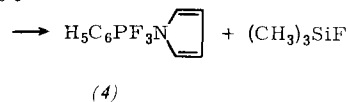
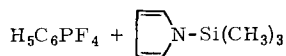
(1)



(2)



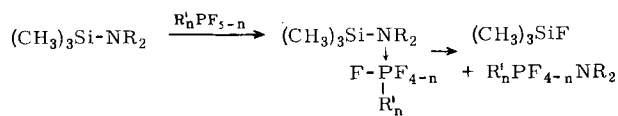
(3)



(4)

Die vorliegende Methode, die als kontrollierte Dialkylaminolyse des Phosphorfluorids mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ als „Schutzgruppe“ aufgefaßt werden kann, ist allgemein anwendbar. Beim Umsatz von PF_5 und Fluorophosphoranen mit N-substituierten Hexamethyldisilazanen, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NR}$, entstehen viergliedrige P-N-Ringsysteme [4].

Vermutlich greift das pentakoordinierte Phosphoratom den Silazan-Stickstoff elektrophil an. Das Fluoratom reagiert dann nucleophil mit Silicium unter Spaltung der Si-N-Bindung.



$n = 0, 1$; $\text{R}' = \text{Alkyl oder Aryl}$

Die Stereochemie der erhaltenen Tri- und Tetrafluorphosphorane wurde durch ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht (s. Tabelle 1). Die Daten für Trifluorphosphorane

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (1)–(4).

Verb.	Kp [°C/Torr]	NMR-Daten		
		$J_{\text{P-F}}$ [Hz]	[ppm] ^{19}F	[a] ^{31}P
(1)	99–100	863	66,5	70,2
(2)	79/14	axial: 755 äquator. 883	59,5 67,5	63,7
(3)	48/0,25	axial: 822 äquator. 954	40,3 68,1	52,8
(4)	73–74/0,35	axial: 860 [b] äquator. 978	39,2 69,0	60,0 [b]

[a] CCl_3F wurde als interner Standard für ^{19}F -, H_3PO_4 (85 %) als äußerer Standard für ^{31}P -NMR-Messungen verwendet.

[b] Gemessen von G. S. Reddy, Gibbstown, N.J. (USA).

konnten wie bei Dialkyl(Diaryl)-trifluorphosphoranen [5] im Sinne eines trigonal-bipyramidalen Modells interpretiert werden, bei dem sich zwei Fluoratome in axialer und eines in äquatorialer Position befinden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NPF}_4$, in Analogie zu Tetrafluorphosphoranen mit Kohlenwasserstoffresten als Substituenten, besteht bei

Raumtemperatur lediglich aus einem Dublett (P–F-Kopplung), ist jedoch temperaturabhängig, und bei tieferer Temperatur ist die erwartete Nichtäquivalenz der Fluoratome nachweisbar [6].

Eingegangen am 18. September 1964 [Z 826]

[1] Chemie der Phosphorfluoride, XIV. Mitteilung. – XIII. Mitteilung: R. Schmutzler u. G. S. Reddy, Inorg. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.

[2] R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 410 (1964); J. chem. Soc. (London) 1964, im Druck.

[3] D. H. Brown, G. W. Fraser u. D. W. A. Sharp, Chem. and Ind. 1964, 367, erhielten $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_4$ durch Pyrolyse des $(\text{CH}_3)_2\text{HN} \rightarrow \text{PF}_5$ -Addukts. Brothier G. C. Demitras und A. G. MacDiarmid stellten $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_4$ nach einer der unsrigen analogen Methode dar (persönliche Mitteilung).

[4] R. Schmutzler, unveröffentlicht.

[5] E. L. Muetterties, W. Mahler u. R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, 613 (1963).

[6] E. L. Muetterties, K. J. Packer, W. Mahler u. R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3, 1298 (1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kernspektroskopie beim Neutroneneinfang durch schwere Elemente

Walther-Bothe-Gedächtnisvorlesung

H. Maier-Leibnitz, München

Physikalisches Colloquium, Heidelberg, am 24. Juli 1964

Die Methoden der bei künstlichen Kernumwandlungen erstmals von Bothe betriebenen Kernspektroskopie haben sich in neuerer Zeit so verfeinert, daß man an die Entwirrung so komplizierter Spektren denken kann wie die beim Einfang langsamer Neutronen in schweren Kernen entstehenden. Das Gammaskpektrometer nach DuMond mit gebogenem beugendem Kristall erlaubt bei 100 keV Quantenenergie eine Meßgenauigkeit von 10^{-5} bei einer Auflösung von 10^{-3} . Mit einem speziell für flächenhafte Strahlenquellen am Münchener Reaktor entwickelten Betaspektrometer können die Konversionselektronen der Gammastrahlen mit ähnlicher Genauigkeit gemessen werden, in günstigen Fällen sogar bis hinauf zu 7 MeV. Unter Zuhilfenahme anderer Methoden, bei denen nicht die Energie der Gammaübergänge, sondern die Lage der Energietermine bestimmt wird – vor allem von (d,p)-Umwandlungen mit Beschleunigern – darf man die Aufstellung vollständiger Termschemata auch in komplizierteren Fällen vom Grundzustand bis etwa 500 keV erwarten. Im Gebiet der stark deformierten Kerne sind bereits ausführliche Beobachtungen der Rotations- und Schwingungsbanden gelungen. Ein theoretisches Verständnis des durch solche Messungen entstehenden Materials scheint heute nicht mehr hoffnungslos. [VB 856]

Autoradiographische Untersuchungen mit ^3H - und ^{14}C -Thymidin zur Messung der DNS-Verdopplungszeit und anderer Phasen des Generationszyklus

W. Maurer, Köln

Biochemisches Colloquium, Gießen, am 24. Juli 1964

Während über die Dauer der Mitose und auch der Generationszeit schon seit langem Daten vorliegen, ist es erst neuerdings über autoradiographische Versuche mit markiertem Thymidin möglich geworden, die Dauer der DNS-Verdopplungszeit und die zeitliche Lage dieser Phase im Zell-Cyclus zu bestimmen.

Da das von Quastler angegebene „% markierte Mitose-Verfahren“ zur Messung der DNS-Verdopplungsdauer nur für einige Zellarten brauchbar ist, wurde ein allgemeiner anwendbares Doppelmarkierungs-Verfahren zur Festlegung der Zeit-Skala von Zellen entwickelt. Tiere erhielten eine erste Injektion von ^{14}C -Thymidin und nach 1 Stunde eine zweite Injektion von ^3H -Thymidin. Auf Autoradiogrammen treten dann Kerne mit reiner ^{14}C -Markierung, reiner ^3H -Markierung und doppelter Markierung auf. Aus ihrer Zahl kann die DNS-Verdopplungszeit und über den „ ^3H -Index“ oder

Mitose-Index auch die Generationszeit sowie die Dauer der übrigen Zell-Phasen berechnet werden.

Bei 13 fötalen Zellarten der Ratte (20. Tag der Gravidität) wurde für alle Zellarten eine DNS-Verdopplungszeit von 5–6 Stunden gefunden. Die postsynthetisch-prämitotische Phase G_2 lag zwischen 1 und 1,5 Stunden und die Mitose-Dauer bei etwas weniger als 1 Stunde. Auffälligerweise ist bei allen untersuchten Zellarten die Zeit zwischen dem Beginn der DNS-Synthese und dem Ende der anschließenden Mitose ungefähr gleich. Die großen Unterschiede in den Generationszeiten der fötalen Zellen kommen fast ausschließlich durch entsprechend große Unterschiede in der Dauer der postmitotisch-präsynthetischen Phase G_1 zustande. Entsprechende Versuche an ausgewachsenen Ratten und Mäusen führten im wesentlichen zum gleichen Ergebnis nur mit dem Unterschied, daß hier noch größere Unterschiede in den Generationszeiten auftreten. Auch bei Ascites-Tumorzellen fanden sich ähnliche Verhältnisse.

Besondere Versuche zeigten, daß die Zahl der Zellen, welche sich im Zustande der DNS-Verdopplung befinden, beim erwachsenen Tier periodischen, tageszeitlichen Schwankungen bis zu einem Faktor 4 unterliegt. Diese Schwankungen treten nur bei denjenigen Zellen auf, welche die schon lange bekannten tageszeitlichen Schwankungen des Mitose-Index zeigen. Bei fötalen Zellarten und den untersuchten Tumorzellen traten solche Schwankungen nicht auf. [VB 853]

Synthese und Eigenschaften farbiger Si-Verbindungen

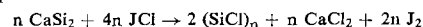
E. Hengge, Marburg/Lahn

Anorganisch-Chemisches Colloquium des Institutes für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen, am 14. Juli 1964

Si-Verbindungen mit kumulierten Si–Si-Bindungen sind immer dann farbig, wenn die Si-Atome elektronenspendende Substituenten tragen. Diese Substitution führt zu einer Verstärkung der Si–Si-Bindung über d-Orbitale.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von $(\text{SiX})_n$ -Verbindungen mit definierter Struktur eignet sich CaSi_2 , in dessen Schichtgitter Si-Schichten vorgebildet sind. Wir fanden zwei neue Reaktionswege um daraus die gewünschten Verbindungen herzustellen:

CaSi_2 reagiert mit Interhalogenverbindungen wie JCl quantitativ zu $(\text{SiCl})_n$:



Analog verläuft die Reaktion mit JBr, nur daß dabei unter milden Bedingungen die als Zwischenstufe auftretende freie Si-Schicht abgefangen werden kann. ESR-Untersuchungen zeigen, daß dieses bereits von Kautsky auf anderem Weg [1]

[1] H. Kautsky u. L. Haase, Chem. Ber. 86, 1226 (1953).