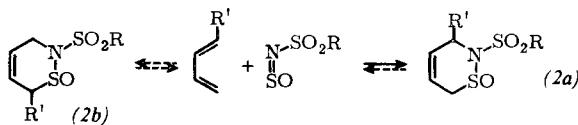
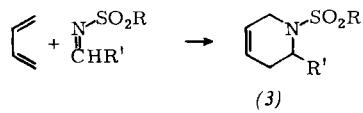


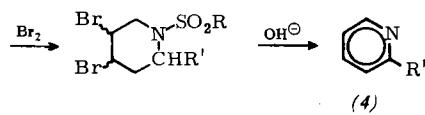
Auch die Diensynthese mit N-Sulfinylverbindungen, speziell N-Sulfinylsulfonamiden, führt zu spezifisch substituierten 3,6-Dihydro-1,2-thiazin-1-oxiden, falls die Reaktionen kinetisch kontrolliert ablaufen. In manchen Fällen kommt es jedoch zu Gleichgewichten gemäß (2a) \rightleftharpoons (2b).



N-Sulfonylimine, die aus N-Sulfinylsulfonamiden mit einigen Aldehyden gewonnen werden können, sind dann als Dienophile aktiv, wenn sie am C-Atom der Iminogruppe einen als Elektronenacceptor wirkenden Substituenten tragen. Die bei

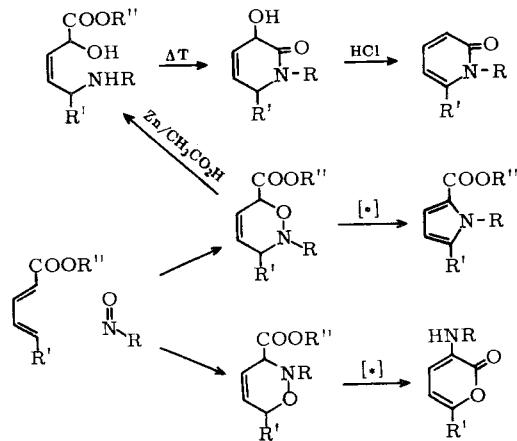


$R' = CCl_3, COOR''$

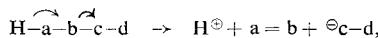


der Diensynthese in guter Ausbeute erhaltenen 1,2,3,6-Tetrahydropyridine (3) lassen sich durch Bromierung, HBr- und Sulfinsäureabspaltung in Pyridine (4) überführen.

Besonders bei den Addukten aus Diencarbonsäureestern und Nitrosoverbindungen gibt es viele präparativ gut gangbare Wege zur Umwandlung in andere Heterocyclen:



Der erste Schritt der Ringumwandlung der Oxazinderivate, eine inverse β -Fragmentierung,



scheint ein allgemeiner Reaktionstyp zu sein.

[VB 992]

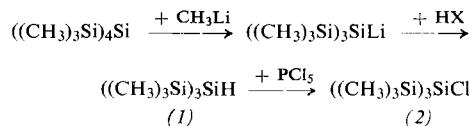
[*] Chromatographie an Al₂O₃ oder Behandlung mit Basen in protonischen Lösungsmitteln.

RUNDSCHEAUS

Zwölf neue Puffersubstanzen für biochemische Reaktionen im pH-Bereich von 6,1–8,3 führen *N. E. Good* und Mitarbeiter ein. Für diesen Bereich waren bisher nur wenige, oft ungeeignete Puffer gebräuchlich. Die vorgeschlagenen Substanzen (mit ihrem pK_a-Wert bei 20 °C) sind 1) 2-Morpholino-äthansulfinsäure (6,15), 2) N-(Carbamoylmethyl)iminodiessigsäure (6,6), 3) Piperazin-N,N'-bis(2-äthansulfinsäure) (6,8), 4) 2-(Carbamoylmethylamino)äthansulfinsäure (6,9), 5) (2-Ammonioäthyl)trimethylammoniumdichlorid = Cholamin (7,1), 6) 2-[Bis(2-hydroxyäthyl)amino]äthansulfinsäure (7,15), 7) N-(2-Hydroxyäthyl)piperazin-N'-2-äthansulfinsäure (7,55), 8) N-[Tris(hydroxymethyl)methyl]-2-aminoäthansulfinsäure (7,5), 9) N-(Carbamoylmethyl)glycin (7,7), 10) N-[tris(hydroxymethyl)methylglycin (8,15), 11) Glycinamidhydrochlorid (8,2) und 12) N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)-glycin (8,35). Als Testreaktionen für die biologische Eignung dienten die Reduktion von Hexacyanoferrat(III) durch belichtete Chloroplasten, die manometrisch verfolgte Oxidation von Succinat mit Sauerstoff mit Hilfe von Pflanzenmitochondrien und die zellfreie Proteinbiosynthese in Extrakten aus *Escherichia coli*. / Biochemistry 5, 467 (1966) / – Hö. [Rd 473]

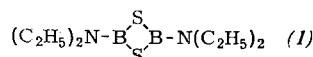
mit Ammoniak, Benzylamin oder Anilin zu den entsprechenden Dichloracetamiden (Ausbeuten bis 96 %) / J. org. Chemistry 31, 626 (1966) / – Bu. [Rd 485]

Tris(trimethylsilyl)chlorsilan (2) entsteht nach *H. Gilman* und *R. Harrell* in 50-proz. Ausbeute in einer Dreistufen-Synthese.



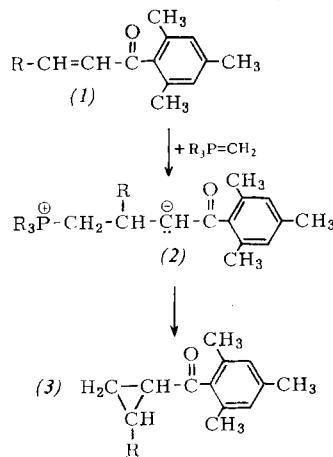
(2), K_p = 70–72 °C/0,5 Torr, F_p = 51–52 °C, kann sogar in 80- bis 90-proz. Ausbeute durch Umsetzung von (1) mit überschüssigem CCl₄ erhalten werden. Die Chlorierung von (2) bei tiefen Temperaturen führt zu 2,2-Dichlorhexamethyltrisilan, ((CH₃)₃Si)₂SiCl₂ (3) (Ausbeute 75 %, K_p = 76–77 °C/10 Torr); die Hydrolyse mit wässrigem Tetrahydrofuran ergibt Tris(trimethylsilyl)silanol, ((CH₃)₃Si)₃SiOH, Ausbeute 68 %, K_p = 81 °C/15 Torr. (3) lässt sich mit Methylmagnesiumjodid zum Octamethyltrisilan und mit LiAlH₄ zum 1,1,1,3,3-Hexamethyltrisilan umsetzen (Ausbeute 60 %, K_p = 65 °C/45 Torr). / J. organomet. Chemistry 5, 199 (1966) / – Sch. [Rd 479]

Bor-Schwefel-Ringverbindungen beschreiben *J. A. Forstner* und *E. L. Muetterties*. Bei der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Triäthylamin-Boran bei 200 °C entstehen Wasserstoff, Alkane und ausschließlich das Dithiadiboretan-derivat (1).



Die Verbindung wurde resublimiert und aus Pentan umkristallisiert. Sie ist z. B. in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff löslich und schmilzt bei 70 °C im Vakuum. Molekulargewichtsbestimmungen (kryoskopisch in Benzol und ebullioskopisch in CCl₄) bestätigen die vorgeschlagene Molekülgröße. Das Protonenresonanzspektrum zeigt bei -3,3 ppm ein Quartett sowie bei 1,2 ppm ein Triplet. Die Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Trimethylamin-Boran liefert anstelle eines Vierringes die bereits bekannte Verbindung [(CH₃)₂NBS]₃ mit einem Sechsring. / Inorg. Chem. 5, 164 (1966) / -Sch. [Rd 480]

Die Wittig-Reaktion mit α,β-ungesättigten Ketonen kann auch unter Dreiring-Bildung verlaufen. Bei der Umsetzung von (1) erhielt J. P. Freeman über das Betain (2) das cyclische Keton (3), R = C₆H₅, K_p = 150–154 °C / 10 Torr, n_D²⁰ = 1,5754, in 50-proz. Ausbeute.



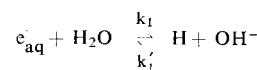
Das sterisch weniger gehinderte 1,3-Diphenylprop-2-en-1-on (Chalcon) dagegen reagiert wie erwartet zu 1,3-Diphenylbutadien, das zu 1,3,4-Triphenyl-4-styryl-cyclohexen dimerisiert. – (3) wurde auch aus 2-Phenylcyclopropancarbonäure-äthylester und Mesityl-magnesiumbromid in 56 % Ausbeute dargestellt. / J. org. Chemistry 31, 538 (1966) / -Bu. [Rd 483]

2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonylchlorid zur Synthese von Internucleotid-Bindungen verwendeten R. Lohrmann und H. G. Khorana. Die C_{3'}-C_{5'}-interribonucleotidische Bindung wird in guten Ausbeuten geknüpft. Die Synthese der 64 möglichen Ribotrinucleotide, welche sich von Adenosin, Cytidin, Guanosin und Uridin ableiten, gelang R. Lohrmann, D. Söll, H. Hayasaka und H. G. Khorana, wobei die Ausbeuten der Trinucleosiddiphosphate durchschnittlich 70–80 % betrugen. / J. Amer. chem. Soc. 88, 819, 829 (1966) / -De. [Rd 489]

Die Infrarot-Spektren von Caesium- und Tetraalkylammoniumsalzen der Anionen HCl₂⁻ und DCl₂⁻ haben J. C. Evans und G. Y.-S. Lo gemessen. Die Salze wurden durch Aufkondensation von HCl oder DCl bei -90 °C auf die gewöhnlichen Chloride gewonnen. Die unbeständigen Cs-Salze wurden bei -78 °C, die Ammoniumsalze bei 25 °C untersucht. Die Spektren der Salze (gelöst in Benzol, Methylenchlorid, Acetonitril sowie suspendiert in Nujol) lassen auf kationen-abhängige Strukturen der Anionen schließen. In den Tetraäthyl-, Tetrapropyl- und Tetrapentylammoniumsalzen liegen lineare symmetrische HCl₂⁻-Ionen mit einfaches Potentialminimum vor, bei den Caesium-, Tetramethyl- und Hexadecyltrimethylammoniumsalzen sind die Abstände von H oder D zu den beiden Cl-Atomen verschieden. / J. physic. Chem. 70, 11 (1966) / -Hz. [Rd 467]

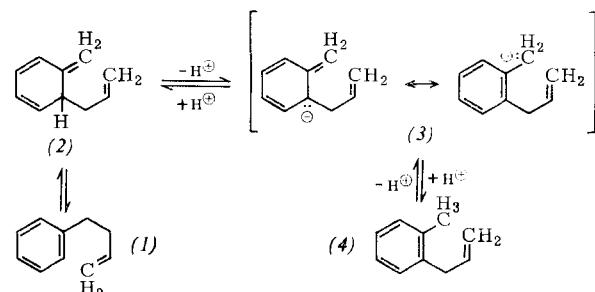
Die Kinetik der Reaktion des hydratisierten Elektrons mit Wasser bei Zimmertemperatur wurde von E. J. Hart, S. Gordon und E. M. Fielden durch Elektronenpulsradiolyse ver-

folgt. Die um ca. neun Zehnerpotenzen schneller ablaufenden Reaktionen von e_{aq} mit z. B. H₃O⁺, O₂ und H₂O₂ wurden durch extreme Reinigung dreifach destillierten Wassers, pH-Einstellung mit carbonatfreier KOH und Vorbestrahlung unterdrückt. Die Geschwindigkeitskonstante k₁ der Reaktion



in H₂-gesättigter Lösung vom pH 8,3–9,0 beträgt bei 25 °C 16 ± 1 Mol⁻¹ sec⁻¹ (Konzentration an Verunreinigungen unter 5 · 10⁻⁹ M), die Konstante der Rückreaktion k₁' = 2,3 · 10⁷ Mol⁻¹ sec⁻¹. / J. physic. Chem. 70, 150 (1966) / -Hz. [Rd 466]

Die Claisen-Umlagerung von heteroatom-freien Verbindungen beschreiben W. v. E. Doering und R. A. Bragole. Daß bisher die Claisen-Umlagerung bei C–H-Verbindungen nicht beobachtet wurde, erklärte man meistens damit, daß die Aktivierungsenergie wegen der Spaltung einer C–C-Bindung zu hoch sei. Die Autoren halten es für wahrscheinlicher, daß die Rearomatisierung von (2) unter Wasserstoffverschiebung stark erschwert ist. Sie führten deshalb die Umlagerung im stark basischen Medium (K-tert.-Butylat in tert.-Butanol) bei 350 °C durch, da durch Deprotonierung von (2) zu (3) diese Schwierigkeit überwunden werden sollte.



Es stellen sich Gleichgewichte zwischen (1) und den anderen vier möglichen Phenylbutenen, ebenso zwischen (4) und den beiden anderen o-Tolylpropenen ein, so daß diese acht Verbindungen in Gleichgewicht stehen.

Ein anderer Mechanismus, bei dem die o-Stellung in (1) durch die Base deprotoniert wird, erklärt ebenfalls den Reaktionsverlauf. / Tetrahedron 22, 385 (1966) / -Bu. [Rd 484]

Die kinetischen Daten irreversibler elektrochemischer Reduktionen berechneten A. Saraby-Reintjes und J. Th. G. Overbeek aus polarographischen Maxima. Will man diese Daten aus der diffusionsbestimmten polarographischen Stufe ermitteln, so muß man zur Unterdrückung polarographischer Maxima oberflächenaktive Substanzen wie Gelatine zusetzen; diese ändern aber die Kinetik der Reaktion beträchtlich. Die Autoren fanden eine einfache empirische Beziehung für die Konzentrationspolarisation: $\log(c/\text{o}^{\circ}) = \text{prop. } i_c$ (wobei c und o[°] die Depolarisatorkonzentration im Lösungssinnern bzw. an der Elektrodenoberfläche und i_c der kathodischen Strom bedeuten), die die Stromspannungskurve bis zum doppelten Wert des Diffusionsgrenzstroms auszuwerten gestattet. Auf diese Weise wurden folgende kinetische Daten der Reduktion von zweiwertigem Kobalt und Mangan in Lösungen mit Lithium- oder Magnesiumperchlorat als Leitsalze ermittelt:

0,002 M Co(NO₃)₂ in 0,02 M LiClO₄: $\alpha n_a = 0,7535$; $\log k_0 = 11,13$
 0,02 M Mg(ClO₄)₂: $\alpha n_a = 0,730$; $\log k_0 = 11,10$
 0,002 M MnSO₄ in 0,04 M LiClO₄: $\alpha n_a = 1,783$; $\log k_0 = 8,05$
 0,02 M Mg(ClO₄)₂: $\alpha n_a = 1,774$; $\log k_0 = 7,86$

(wobei k₀ die Geschwindigkeitskonstante der Durchtrittsreaktion in cm/sec, α den Durchtrittsfaktor, n_a die Zahl der beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt umgesetzten Elektronen bedeuten). / Trans. Faraday Soc. 62, 182 (1966) / -Hz. [Rd 465]