

Es darf angenommen werden, daß analoge Umwandlungen auch in der Natur stattfinden und daß Verbindungen vom Germacrantyp Prekursore der Santanolide, Guajanolate und vielleicht auch des Elementaryps sein können. Der Elementaryp weist eine unregelmäßige Verkettung der Isoprenreste auf, deren Bildung anders schwer zu erklären ist.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 31. Oktober 1966]

[VB 30]

Für die sehr rasche Osazonbildung von (4) in wasserfreiem Medium ohne Zusatz von Phenylhydrazin wird daher folgender Ablauf angenommen: (5) → (6) und Reaktion von (6) mit dem bei der Reaktion (4) → (9) freigesetzten Phenylhydrazin.

$\alpha,\beta$ -Ungesättigte Azoverbindungen vom Typ (9) entstehen sehr wahrscheinlich intermediär auch bei der Osazonbildung von Aldosen. Mannosephenylhydrazone reagiert zumindest in Pyridin/Acetanhydrid ca. 10-mal rascher als Glucosphenylhydrazone zur Azoverbindung, wie mit markiertem Material festgestellt wurde. Dies kann den großen Unterschied in der Osazonbildung der epimeren Aldosen erklären.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 8. Juli 1966 in Tübingen]

[VB 11]

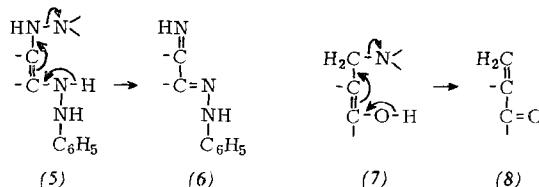
## Neuere mechanistische Untersuchungen auf dem Gebiet der Kohlenhydrate

Von H. Simon<sup>[\*]</sup>

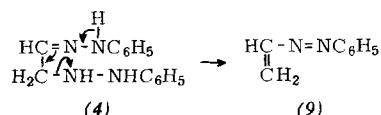
Im Zusammenhang mit der Amadori-Umlagerung<sup>[1]</sup> und der Hydrolyse von N-Glykosiden<sup>[2]</sup> wurde die Transglykosidierung durch Messung der Austauschgeschwindigkeit eines N-Glucosids mit freiem Amin untersucht. Das freie Amin war radioaktiv markiert und chemisch dem im Glucosid gebundenen gleich.

Die Reaktion von p-Nitranilin-, (1), p-Toluidin-, (2) und Piperidin-D-glucosid (3) mit den entsprechenden Aminen verläuft nach der 2. Ordnung. Die Geschwindigkeit zeigt die gleiche starke Abhängigkeit vom pH-Wert wie die Hydrolyse. Das Maximum liegt für (1) in stark saurem Gebiet, für (2) bei pH = 1,5 und für (3) bei pH = 5,0. Es lassen sich daher die für die Hydrolyse gezogenen mechanistischen Schlüsse folgerungen übernehmen<sup>[2]</sup>.

Am Glykolaldehyd und sechs Derivaten, insbesondere am Phenylhydrazino-acetaldehydphenylhydrazone (4), dem Typ eines bisher nicht untersuchten, aber postulierten Zwischenprodukts der Osazonbildung, wurden kinetische und Traceruntersuchungen angestellt. (4) läßt sich mit Jod, 2,6-Dichlorphenolindophenol, Sauerstoff und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen nicht zum Osazon dehydrieren. Deshalb ist es sehr unwahrscheinlich, daß Phenylhydrazin dies in einer intermolekularen Reaktion vermögt. Kinetische Versuche sprechen ebenfalls eindeutig dagegen. Das bei der Osazonbildung entstehende Amin spielt keine entscheidende Rolle bei dieser Reaktion. Es entsteht bei einer Azaallyl-Eliminierung (5) → (6), die ihre Parallelie in der leichten Aminabspaltung aus Derivaten von 3-Amino-1-propenol (7) → (8) hat<sup>[3]</sup>. Eine entsprechende Anilinabspaltung erleidet Glykolaldehyd-phenylhydrazone, wenn es unter Osazonbildungsbedingungen umgesetzt wird.



(4) erleidet neben dem Zerfall (5) → (6) eine Eliminierung von Phenylhydrazin.



[\*] Prof. Dr. H. Simon

Chemisches Institut der Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau der Technischen Hochschule München  
8050 Weihenstephan b. Freising

[1] D. Palm u. H. Simon, Z. Naturforsch. 18b, 419 (1963); 20b, 32 (1965).

[2] H. Simon u. D. Palm, Chem. Ber. 98, 433 (1965).

[3] H. Simon u. G. Heubach, Chem. Ber. 98, 3703 (1965).

## Substituenten-Effekte in siliciumorganischen Verbindungen

Von G. Schott<sup>[\*]</sup>

Nach einem Überblick über die wichtigsten Kategorien von Substituenten-Konstanten (z.B.  $\sigma^H$  (Hammett),  $\sigma^*$  (Taft),  $\sigma'$  (Roberts),  $\sigma^0$  (Taft)) und einer Diskussion deren gegenseitiger Beziehung, wird untersucht, ob sich diese  $\sigma$ -Parameter auch bei Anwendung auf Verbindungen bewähren, in denen ein durch eine reaktive Gruppe substituiertes Si-Atom Reaktionszentrum ist. Untersucht wurde diese Frage an Testreaktionen (z.B. a) bis c)), die teils nucleophilen, teils elektrophilen Charakter haben und von unterschiedlicher Reaktionsordnung sind, so daß die an ca. 80 siliciumorganischen Verbindungen gewonnenen Ergebnisse verallgemeinert werden dürfen.

- a)  $\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}' + \text{ROH} \rightarrow \text{R}_3\text{Si}-\text{OR} + \text{R}'-\text{CO}-\text{OH}$
- b)  $\text{R}_3\text{Si}-\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{R}_3\text{Si}-\text{Br} + \text{HBr}$
- c)  $\text{R}_3\text{Si}-\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}_3\text{Si}-\text{OH} + \text{H}_2$

Als Gesamtergebnis ist festzustellen, daß sich

1. bei substituierten Alkyl-Si-Verbindungen die  $\sigma^*$ -Konstanten (Taft) gut bestätigen lassen; Abweichungen wurden festgestellt, wenn der Substituent über eine  $\delta^{\pi}$ -Resonanz mit dem Si-Atom in Wechselwirkung treten kann,
2. bei substituierten Phenyl-Si-Verbindungen nicht die  $\sigma^H$  (Hammett)-Werte, sondern ausschließlich die  $\sigma^0$ -Konstanten nach Taft bewähren.

Aus diesen Ergebnissen gezogene Folgerungen über den Bindungszustand am Si-Atom stimmen mit den Ergebnissen spektroskopischer Untersuchungen überein.

[Chemisches Staatsinstitut der Universität Hamburg, am 11. November 1966]

[VB 37]

[\*] Prof. Dr. G. Schott

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
X 25 Rostock  
Buchbinderstraße 9

## Säurekatalysierte Reaktionen aliphatischer Nitrosoverbindungen

Von W. Pritzkow<sup>[\*]</sup>

Monomere Nitrosoverbindungen könnten mit starken Säuren unter prototroper Umlagerung (Weg 1), unter nucleophiler 1,2-Umlagerung eines organischen Restes (Weg 2), oder unter Fragmentierung (Weg 3) reagieren.

- [\*] Prof. Dr. W. Pritzkow  
X 422 Leuna/Kreis Merseburg