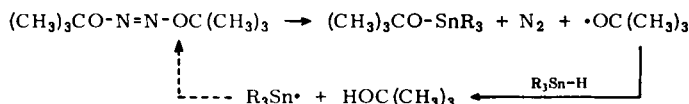


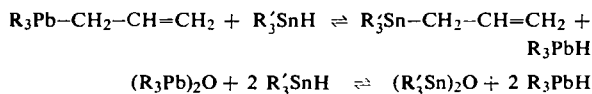
Als *Proton* wird der Wasserstoff abgelöst bei der Kondensation mit Stannyl-Verbindungen  $R_3Sn^{\delta\oplus}-X^{\delta\ominus}$ . Vorteilhaft ist hierbei  $X = -N(C_2H_5)_2$ .

Der radikalische Zerfall von Diacylperoxiden wird durch Stannylradikale sehr stark induziert. Diese greifen, wie  $^{18}O$ -Markierung erwies, an der O-O-Brücke an, um so stärker, je mehr diese durch Substituenteneinflüsse an Elektronen verarmt. Der radikalische Zerfall zahlreicher Azoverbindungen  $R-N=N-X-R$  oder  $R-X-N=N-X-R$  wird ebenfalls stark induziert, z.B.:



Auch hier ist ein Elektronenmangel bei X wesentlich. In jedem untersuchten Fall liegt ein Synchronmechanismus ( $SR_2$ ) vor.

Auch die organische Chemie des Bleis entwickelt sich nach Überwindung experimenteller Schwierigkeiten jetzt rascher<sup>[2]</sup>. Fußend auf der Beobachtung, daß negative Substituenten X am Blei leicht substituiert werden können<sup>[2]</sup>, werden empfindliche Organobleihydride jetzt nicht mehr rein dargestellt, sondern in situ durch folgende Gleichgewichte:



Sie sind gut zu spezifischen Hydrierungen, aber auch zu Additionen an C=C-, C $\equiv$ C-, SCN- und OCN-Gruppen geeignet (bei konjugierten Systemen sind 1,4-Additionen möglich), ferner als Katalysatoren für Polyadditionen.

Plumbyl-dialkylamine, z.B.  $R_3Pb-N(C_2H_5)_2$ , sind ebenfalls zu zahlreichen 1,2- oder auch 1,4-Additionen fähig, z.B. an Isocyanate, Nitrile, Isonitrile, Aldehyde, Carbodiimide. Entstehen dabei -O-Pb- oder neue -N-Pb-Gruppen, so sind weitere Synthesen leicht möglich.

[GDCh-Ortsverband Hamburg am 30. Juni 1967] [VB 97]

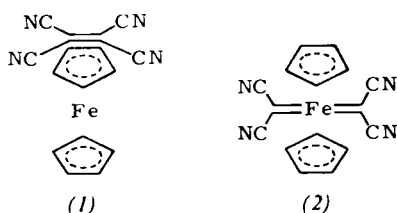
[\*] Prof. Dr. W. P. Neumann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[1] Neue Übersicht: W. P. Neumann: Die Organische Chemie des Zinns. Enke Verlag, Stuttgart 1967.

[2] W. P. Neumann u. K. Kühlein, Vortrag beim 2nd International Symposium on Organometallic Chemistry, Madison/Wisc., 3. Sept. 1965, teilweise referiert in Angew. Chem. 77, 808 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 784 (1965).

## RUNDSCHAU

Die Bindungsverhältnisse im Ferrocen-Tetracyanäthylen (TCNE)-Addukt (1:1) klärten R. L. Collins und R. Pettit durch Mössbauer-Spektroskopie des  $^{57}Fe$ -Kerns (10 mCi-Quelle;  $^{57}Co$  in Cu), nachdem man seit 1962 Ferrocenium-tetracyanäthylenid- und Charge-transfer-Strukturen diskutiert hat. Die bei 77 °K aufgenommenen Spektren des freien Ferrocens und des TCNE-Addukts sind außerordentlich ähnlich (Isomerieverschiebung:  $+0,475 \pm 0,01$  bzw.  $+0,465 \pm 0,01$  mm/s, rel. Fe; Quadrupolaufspaltung:  $2,400 \pm 0,02$  bzw.  $2,397 \pm 0,02$  mm/s; Karyagin-Effekt: 1,14:2 bzw. 0,81:1),



während das als Ferrocenium-Salz gesicherte Ferroceniumdichlor-dicyan-p-benzosemichinoid ein gänzlich anderes Spektrum zeigt. Der Fe-Kern wird also durch den Partner TCNE nur wenig beeinflusst. Eine symmetrische und überdies salzartige Struktur (2) ist daher zugunsten einer Charge-transfer-Struktur (1) unter Wechselwirkung des TCNE „von außen her“ mit nur einem benzoiden Ring auszuschließen. / J. inorg. nuclear Chem. 29, 503 (1967) / -Jg. [Rd 728]

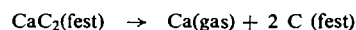
7-, 8- und 9-gliedrige silacyclische Hydroxy- und Oxo-Verbindungen mit funktionellen Gruppen synthetisierten erstmals R. A. Benkeser und R. F. Cunico. Die Pyrolyse (400–500 °C) des Dimethyl-bis(3-carbomethoxypropyl)silans in Gegenwart von  $ThCl_4$  gab 1,1-Dimethyl-silacyclooctan-5-on (2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp = 134,5–135 °C). Der Acyloin-

Ringschluß von Dimethyl-bis(3-carbomethoxypropyl)silan mit Natrium in Toluol lieferte ein Gemisch von 1,1-Dimethyl-6-hydroxy-silacyclononan-5-on und 1,1-Dimethyl-silacyclononan-5-ol (Ausb. 47%). Der Acyloin-Ringschluß von Dimethyl-bis(2-carbomethoxyäthyl)silan gab 1,1-Dimethyl-5-hydroxy-silacycloheptan-4-on (Ausb. 28%); durch Reduktion (Einwirkung von Propanthiol,  $ZnCl_2$  und HCl-Gas in Benzol, dann von  $HgCl_2-CdCO_3$  in wäßrigem Aceton) entstand daraus 1,1-Dimethyl-silacycloheptan-4-on. / J. org. Chemistry 32, 395 (1967) / -Ma. [Rd 686]

Die Dampfdrücke über der Calciumcarbid-Phase haben R. L. Faircloth, R. H. Flowers und F. C. W. Pummery zwischen 1250 und 1950 °K für Gleichgewichtsverhältnisse nach der Knudsen'schen Effusionsmethode bestimmt:

$$4,575 \cdot \log p = (-49000 \pm 950) / T + (13,3 \pm 0,6).$$

Reines Calciumcarbid,  $Ca_{2,05 \pm 0,03}$ , wurde in einer He-Atmosphäre aus Graphit und Calcium (Reinheit: 99,9%; Verunreinigungen Mg und Al) gewonnen. Die Gasphase enthält praktisch nur einatomiges Ca (Target-Mengen: 1 bis 20 µg); Kohlenstoff verdampft nicht in nennenswerter Menge. Im Bereich  $CaC_2$  bis  $CaC_{3,5}$  hängt der Dampfdruck nicht vom C-Überschuß ab, d.h. für  $Ca:C > 1:2$  liegt eine selbständige C-Phase vor. Da die Verdampfungswärme des Ca ( $L_{298} = 42,4 \pm 0,4$  kcal·mol $^{-1}$ ) und die spezifische Wärme des  $CaC_2$  recht gut bekannt sind, kann man mit den gemittelten Bildungsenthalpien (nach 2. und 3. Hauptsatz),  $\Delta H_{298}^\circ = 55,5 \pm 1,5$  kcal·mol $^{-1}$ , für die Reaktion



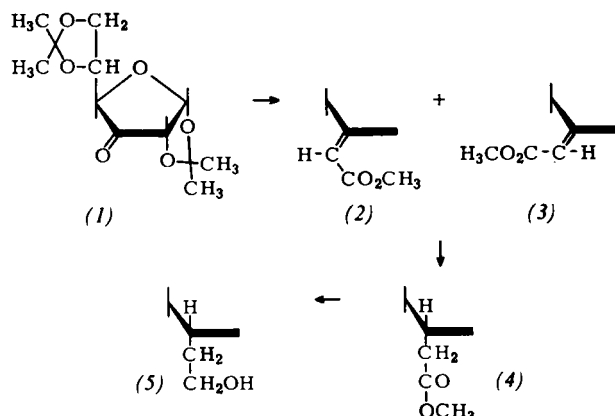
die Standard-Bildungswärme des  $CaC_2$ ,  $-(\Delta H_{298}^\circ - L_{298}) = -13,1 \pm 1,5$  kcal·mol $^{-1}$ , sehr genau berechnen ( $SrC_2$ :  $-20,2 \pm 3$ ;  $BaC_2$ :  $-19,5 \pm 3$ ). / J. inorg. nuclear Chem. 29, 311 (1967) / -Jg. [Rd 727]

**Xanthin-Oxidase aus Milch** ist auch in wasserfreien organischen Lösungsmitteln katalytisch aktiv. *F. R. Dastoli* und *S. Price* haben die Oxidation von Crotonaldehyd durch Methylenblau, die von der Xanthin-Oxidase katalysiert wird, in einer Reihe von Solventen gemessen, in denen das salzfreie lyophilisierte Enzym vollständig unlöslich war. Die Reaktionsgeschwindigkeiten ( $V_{\max}$ ) betrugen über 10 % der Reaktionsgeschwindigkeit in Wasser (für 0,05 M Kaliumphosphat; pH = 7,5); dabei traten große Differenzen der Michaelis-Konstanten für Crotonaldehyd auf (Wasser:  $K_M = 3 \times 10^{-3}$  M; Aceton:  $K_M = 1$ ; *o*-Dichlorbenzol: 8; Furan: 8; Benzol: 17; Thiophen: 20; Pyridin: 70; Toluol: 120. / *Arch. Biochem. Biophysics* 118, 163 (1967) / -Hö. [Rd 709]

**Eine Vorstufe der Biosynthese des Insulins** isolierten *D. F. Steiner* und *P. E. Oyer* aus Inkubationsansätzen mit menschlichem Tumorgewebe (Tumor der Langerhans'schen Inseln). Sie wiesen den Einbau von  $^3\text{H}$ -Leucin und -Phenylalanin in Insulin und ein höhermolekulares Protein nach. Dies hat ein Molekulargewicht von ca. 10800 (Insulin 6000), ein *N*-terminales Phenylalanin wie die B-Kette des Insulins und zeigt immunologische Verwandtschaft zu Insulin. Sulfityolyse spaltet das Protein im Gegensatz zu Insulin jedoch nicht in zwei Ketten. Behandelt man dieses höhermolekulare Protein mit geringen Mengen Trypsin, so erhält man ein Produkt, das sich chemisch und immunologisch wie Insulin verhält. Dieser Befund stützt die Hypothese, daß die beiden Polypeptidketten des Insulins als ein Strang synthetisiert werden. Der proteolytische Angriff würde dann erfolgen, nachdem die Konfiguration des Insulins vorgebildet ist. / *Proc. nat. Acad. Sci. USA* 57, 473 (1967) / -Scha. [Rd 726]

**Einen neuen Weg zu verzweigten Zuckern** durch eine modifizierte Wittig-Reaktion mit Ketosen geben *A. Rosenthal* und *L. (Benzing)Nguyen* an. Setzt man z.B. 1,2; 5,6-Di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-ribo-hexofuranos-3-ulose (1) in DMF bei 0°C

mit einer eiskalten Lösung von Phosphonoessigsäuretrimethylester und K-*tert*-Butoxid in DMF (20 Std., 20°C) um,



reduziert die Zucker (2) und (3) katalytisch zum Methoxycarbonylmethyl-Derivat (4) und dieses mit  $\text{LiAlH}_4$ , so resultiert 3-Desoxy-3-C-(2-hydroxyäthyl)-1,2;5,6-di-*O*-isopropyliden- $\alpha$ -D-allofuranose. (5) / *Tetrahedron Letters* 1967, 2393 / -Ma. [Rd 724]

**Die Umwandlung von Phenylalanin in ligninbildende Glucoside** beobachteten *K. Freudenberg* und *J. Torres-Serres* nach Zufuhr der  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindung bei jungen Fichtenzweigen. In wenigen Tagen bildeten sich Gluco-*p*-cumaralkohol, Coniferin und Syringin. Zwei weitere markierte Verbindungen waren vermutlich Glucoside des Piceatannols. / *Liebigs Ann. Chem.* 703, 225 (1967) / -Ma. [Rd 722]

## LITERATUR

**Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie.** Herausgeg. v. *W. Foerst*. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Band IV 1966. VIII, 304 S., 2 Abb., 44 Tab., geb. DM 38.-; Band V 1967. VIII, 280 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. DM 38.-.

Bereits kurz nach Erscheinen des ersten Bandes 1944 wurden die „Neueren Methoden“ zum Begriff und dienten nicht nur dem präparativ tätigen Chemiker als bequeme und sehr nützliche Informationsquelle, sondern auch dem fortgeschrittenen Studenten zur Examensvorbereitung. Der zweite und dritte Band<sup>[1]</sup> setzten 1960 diese Tradition fort; nun liegen die Bände IV und V zur Besprechung vor. Wie man es nach der Konzeption des Herausgebers erwartet und wie man es von den bisher erschienenen Bänden gewohnt ist, enthalten auch die neuen eine Auswahl von Aufsätzen aus den letzten Jahrgängen der Angewandten Chemie. Es werden ausschließlich wichtige und aktuelle Methoden der präparativen organischen Chemie behandelt.

Band IV:  $\alpha$ -Additionen an Isonitrile, Tripeladditionen und Vierkomponenten-Kondensationen (*I. Ugi* 1962<sup>[2]</sup>, Neufassung 1965); der Text wurde neu gegliedert, stellenweise die Nomenklatur verbessert und der Inhalt an vielen Stellen wesentlich ergänzt. Isonitrilsynthesen (*I. Ugi* und Mitarbeiter 1965, ergänzt 1965). Reaktionen des Natriumhydrazids mit organischen Verbindungen (*Th. Kaufmann* und Mitarbeiter 1964, ergänzt 1965); einige Neuigkeiten und zahlreiche Arbeitsvorschriften wurden hinzugefügt. Äthinierungsreakti-

onen (*W. Ried* 1964, ergänzt 1965); Teil I und II wurden zusammengefaßt und stellenweise ergänzt. Synthesen mit naszierenden Chinonen (*H. W. Wanzlick* 1964), Cyclisierung von Dialdehyden mit Nitromethan (*F. W. Lichtenhaler* 1964, ergänzt 1965). Anwendung von komplexen Borhydriden und von Diboran in der organischen Chemie (*E. Schenker* 1961, Neufassung 1965). Dieser Aufsatz wurde vollkommen umgestaltet und enthält jetzt 1700 statt 865 Literaturzitate sowie 49 statt 22 Arbeitsvorschriften. Der Beitrag ist die wertvollste Zusammenfassung über diese äußerst wichtige und stark in der Erweiterung begriffene Methode.

Band V: Neue Reaktionen von Phosphinalkylenen und ihre präparativen Möglichkeiten (*H. J. Bestmann* 1965); die drei ursprünglich getrennt veröffentlichten Teile wurden vereinigt. Synthesen mit heterocyclischen Amiden (Azoliden) (*H. A. Staab* und *W. Rohr* 1962, Neufassung 1966); viele Ergebnisse aus den letzten Jahren und 11 Arbeitsvorschriften kamen hinzu. Organische Synthesen mit Imiden des Schwefeldioxids (*G. Kresze* und *W. Wucherpfennig* 1967). Synthesen natürlich vorkommender Fettsäuren durch sterisch kontrollierte Carbonyl-Olefinierung (*L. D. Bergelson* und *M. M. Schemjakin* 1964, Neufassung 1965). Synthesen mit *s*-Triazin (*Ch. Grundmann* 1963, ergänzt 1965). Die Silylierung als Hilfsmittel in der organischen Synthese (*L. Birkhofer* und *A. Ritter* 1965, ergänzt 1965). Natrium- und kalium-organische Verbindungen (*M. Schlosser* 1964, ergänzt 1965); Teil I und II wurden etwas verändert, vereinigt, und einige Vorschriften neu aufgenommen.

Alle Aufsätze enthalten jetzt entweder in den Text eingestreut oder am Schluß eine Menge sehr brauchbarer Koch-

[1] Vgl. *Angew. Chem.* 76, 511 (1964).

[2] Jahrgang der Angewandten Chemie, in dem der Aufsatz erschienen ist.