

Berücksichtigung des Kontaktterms – für J' einen Gang von positiven Werten für die C–H- oder C–C-Bindung bis zu negativen Werten für die C–F- bzw. H–F-Bindung voraus. Die analogen Konstanten der Se- und Te-Verbindungen bestätigen diese Theorie, indem J' für Se–C und Te–C klein und negativ, dagegen für Se–H klein und positiv ist (jeweils bezogen auf die Daten der Verbindungen der 4. Gruppe). In den Hydriden der 4. Hauptgruppe schließlich zeigt die geminale H–H-Kopplungskonstante einen stetigen Gang von –12,4 Hz in CH₄ bis +15,3 Hz in SnH₄, der sich mit einer einfachen MO-Theorie deuten läßt.

An diesen Beispielen kann gezeigt werden, daß sich Größe und absolute Vorzeichen von Kopplungskonstanten prinzipiell immer bestimmen lassen und schon relativ einfache Näherungen eine brauchbare Interpretation dieser Daten geben. Damit wird die Untersuchung der indirekten Kernspinkopplung die Vorstellungen über die Elektronenhülle von Molekülen wesentlich bereichern können.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 19. Januar 1968] [VB 136]

Anomale Reaktionen bei der Alkylierung von Silicium- und Germaniumtetrahalogeniden

Von J. Valade[*]

Die Alkylierung von Silicium- und Germaniumtetrahalogeniden mit Grignard-Verbindungen eignet sich bekanntlich zur Herstellung der C–Si- bzw. C–Ge-Bindung. Auf anomale Reaktionen (Bildung von H–Si- bzw. H–Ge-Bindungen) wurde vereinzelt hingewiesen. Wir haben an SiHal₄ und GeHal₄ gezeigt, daß solche Reaktionen zur Hauptreaktion werden können.

Bei 160 °C zersetzt sich die Grignard-Verbindung zunächst zum instabilen Magnesiumhydrid, das Verbindungen mit H–Si- oder H–Ge-Bindungen bildet; am Si werden zwei, am Ge wird nur ein Halogenatom durch Wasserstoff ersetzt. Bei 4 °C tritt ebenfalls Halogen-Wasserstoff-Austausch auf, der sich vom Austausch bei der höheren Temperatur unterscheidet.

Im Falle des Siliciums verläuft die Reaktion bei 4 °C über Cl₃SiH zu R₂SiHCl. Ge^{IV} geht dagegen erst in Ge^{II} über, das zu einer germylierten Grignard-Verbindung, die Ge^{IV} enthält, reoxidiert wird. Diese Zwischenstufe kann insbesondere durch Hydrolyse nachgewiesen werden.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 16. Januar 1968] [VB 135]

[*] Prof. Dr. J. Valade
Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences
Université de Bordeaux
F-33 Talence (Frankreich)

Zur Biochemie vinylätherhaltiger Phosphatide (Plasmalogene)

Von Hildegard Debuch[*]

Plasmalogene (1-(1-Alkenyl)-2-acyl-*sn*-glycero-3-phosphoryl-Verbindungen)[**] kommen vor allem als Cholin- oder (2-Aminoäthyl)ester in fast allen tierischen Zellen und Geweben vor. Durch schonende saure Hydrolyse wird der vinylätherartig gebundene Aldehyd freigesetzt und ein entsprechendes β-Lysophosphatid gebildet, während durch milde alkalische Hydrolyse ein Lysoplasmalogen entsteht. Nach katalytischer

[*] Prof. Dr. Hildegard Debuch
Physiologisch-Chemisches Institut der Universität
5 Köln-Lindenthal, Joseph-Stelzmann-Straße 52

[**] „*sn*“ bedeutet „stereospecific numbering“; zur Nomenklatur vgl. IUPAC Information Bull. 30, 21 (1967).

Hydrierung von Plasmalogenen liegt ein „Ätherphosphatid“ vor. (Derartige Verbindungen sind in kleinen Mengen ebenfalls häufig in der Natur aufgefunden worden.)

Plasmalogene sind vor allem Bestandteile des Lipoidgemisches, das man aus den Myelinscheiden des Nervengewebes gewinnt (fast ausschließlich als (2-Aminoäthyl)ester) und der Glycerinphosphatidfraktion aus Herzmuskulatur (der größere Teil ist hier Cholin-Plasmalogen). Bei der Untersuchung der α-ständigen Reste der Glycerinphosphatide, die jeweils von Fettsäuren, Fettaldehyden oder Fettalkoholen stammen, findet man häufig Übereinstimmung in bezug auf Kettenlänge und Sättigungsgrad.

In-vitro-Versuche mit Gewebshomogenaten oder Zellfraktionen aus Gehirn zur Frage der Biosynthese der Plasmalogene verliefen wenig erfolgreich, so daß vor allem in-vivo-Versuche zur Klärung beitragen müssen. Die bisher vorliegenden Ergebnisse lassen noch keine eindeutigen Beweise dafür erkennen, ob die enolätherartige Bindung des Aldehyds in den Plasmalogenen durch Oxidation einer Ätherbindung oder durch Reduktion einer Esterbindung entsteht; mit ¹⁴C markierte Aldehyde sind im Gehirn in vivo jedenfalls keine direkten Vorläufer der Plasmalogene.

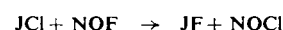
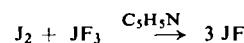
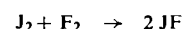
[GDCh-Ortsverband Hamburg,
am 15. Dezember 1967]

[VB 133]

Über Fluoride und perfluororganosubstituierte Verbindungen von J⁺¹ und J⁺³

Von M. Schmeißer[*]

Jodmonofluorid ist durch Reaktion von Jod mit der stöchiometrischen Menge Fluor, durch Reduktion von Jodtrifluorid mit Jod in Gegenwart von Spuren Pyridin und durch doppelte Umsetzung von Jodchlorid mit Nitrosylfluorid – jeweils bei Temperaturen von –40 bis –50 °C in CCl₃F – als hellgrau gefärbter Festkörper, Zersetzungstemperatur 0 °C, in guten Ausbeuten zugänglich:



Als weitere Derivate des J⁺¹ konnten die Verbindungen [C₅H₅N·J(O₂CR)], R = CF₃, C₆F₅, bei der Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der entsprechenden Perfluorcarbon-säuren in Pyridin/Benzol isoliert werden.

Hellgelbes, festes Jodtrifluorid, Zersetzungspunkt –28 °C, entsteht bei der Umsetzung von Jod mit überschüssigem Fluor bei –45 °C in Gegenwart katalytischer Mengen an JF₃ oder Pyridin und kann mit organischen Stickstoffbasen in Form der 1:1-Addukte stabilisiert werden. Die als Derivate des JF₃ aufzufassenden Verbindungen JF₂Cl, CF₃JF₂, C₆F₅JF₂, JF₂NO₃ bilden sich bei der Tieftemperaturfluorierung von JCl, CF₃J und C₆F₅J, bzw. im Falle des JF₂NO₃ durch Reaktion von JF₂Cl mit Chlornitrat.

Die kovalent aufgebauten Jodtris(perfluoracylate)^[1] J(O₂CR)₃, R = CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₆F₅, lassen sich durch Oxidation von Jod mit rauchender Salpetersäure bei Anwesenheit des entsprechenden Perfluorcarbonsäureanhydrids (a), durch Umsetzung von Jodtrichlorid mit Silberperfluoracylaten (b) und im Falle des Jodtris(trifluoracetats) durch Einwirkung von Peroxotrifluoressigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid auf elementares Jod (c) in nahezu quantitati-

[*] Prof. Dr. M. Schmeißer
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

[1] M. Schmeißer, K. Dahmen u. P. Sartori, Chem. Ber. 100, 1633 (1967).