

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 CH_4 bis $+15,3$ Hz in SnH_4 , 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 Kernspin-Kopplung 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 SiHal_4 und GeHal_4 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 Cl_3SiH_2 zu R_2SiHCl . 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. H. 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 Herzmuskelatur (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 ^{14}C markierte Aldehyde sind im Gehirn *in vivo* jedenfalls keine direkten Vorläufer der Plasmalogene.

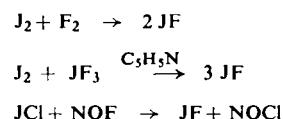
[GDCh-Ortsverband Hamburg,
am 15. Dezember 1967]

[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 CCl_3F – als hellgrau gefärbter Festkörper, Zersetzungstemperatur 0°C , in guten Ausbeuten zugänglich:



Als weitere Derivate des J^{+1} konnten die Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{J}(\text{O}_2\text{CR})]$, $\text{R} = \text{CF}_3$, C_6F_5 , bei der Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der entsprechenden Perfluorcarbonsäuren 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 JF_3 oder Pyridin und kann mit organischen Stickstoffbasen in Form der 1:1-Addukte stabilisiert werden. Die als Derivate des JF_3 aufzufassenden Verbindungen JF_2Cl , CF_3JF_2 , $\text{C}_6\text{F}_5\text{JF}_2$, JF_2NO_3 bilden sich bei der Tieftemperaturfluorierung von JCl , CF_3J und $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}$, bzw. im Falle des JF_2NO_3 durch Reaktion von JF_2Cl mit Chlornitrat.

Die kovalent aufgebauten Jodtris(perfluoracylate)^[1] $\text{J}(\text{O}_2\text{CR})_3$, $\text{R} = \text{CF}_3$, C_2F_5 , C_3F_7 , C_6F_5 , 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 Peroxotrifluorressigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid auf elementares Jod (c) in nahezu quantitativ-

[*] 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).