

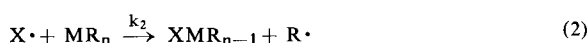
Homolytische Reaktionen der Alkyl-Metall-Bindung

Von Alwyn G. Davies^[*]

Von den bimolekularen homolytischen Substitutionen (S_H2) wird üblicherweise angenommen, daß sie bei Wasserstoffatomen [Gl. (1)], seltener bei Halogen-, Sauerstoff- oder Schwefelatomen auftreten.



Durch stereochemische, kinetische sowie ESR-spektroskopische Untersuchungen wurde jetzt gezeigt, daß derartige Vorgänge auch an mehrwertigen zentralen Metallatomen ablaufen, oft sogar sehr viel schneller [Gl. (2), M = z. B. Mg, Zn, Cd, B, Al, Sn, P, As, Sb, Bi]. Diese Beobachtung ermöglicht die Erklärung vieler Organometall-Reaktionen.

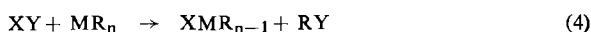


Die Umsetzung (2) läßt sich in der Meßzelle eines ESR-Spektrometers untersuchen, wenn die Reaktion als Teilschritt einer radikalischen Verdrängungsreaktion abläuft, das Radikal X[•] [z. B. (CH₃)₃CO[•]^[1], (CH₃)₃CS[•]^[2] oder (CH₃)₂N[•]^[3]] photolytisch erzeugt wird [aus (CH₃)₃C—O—O—C(CH₃)₃, (CH₃)₃C—S—S—C(CH₃)₃ bzw. (CH₃)₂N—N=N—N(CH₃)₂] und das Spektrum des verdrängten Radikals R[•] gemessen werden kann.

Reaktion (2) kann auch als Übertragungsschritt in einer Radikalkettenreaktion vorkommen, wenn man das Reagens XY derart auswählt, daß der Ketten-Überträger X[•] rasch

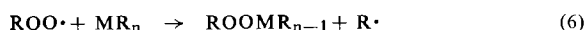
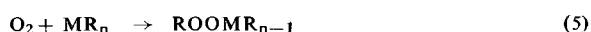


durch Reaktion (3) nachgebildet wird. Die Bruttoreaktion ist in Gl. (4) dargestellt.



Kettenreaktionen dieser Art wurden für folgende Radikale bewiesen: R[•]C(CH₃)₂O[•]^[4], C₆H₅S[•]^[5], (CH₃)₂N[•]^[6] und Succinimidyl^[7], wobei das Reagens XY R[•]C(CH₃)₂OCl, C₆H₅SH, (CH₃)₂NCl bzw. N-Bromsuccinimid ist.

Am ausführlichsten wurde die Autoxidation von Organometall-Verbindungen untersucht. Die Addition (5) enthält Teilschritte (6) und (7)^[8,9]:



[*] Prof. Dr. A. G. Davies
Chemistry Department, University College
20 Gordon Street, London, W.C. 1 (England)

[1] A. G. Davies u. B. P. Roberts, Chem. Commun. 1969, 699; J. organometallic Chem. 19, P 17 (1969); P. J. Krusic u. J. K. Kochi, J. Amer. chem. Soc. 91, 3942, 3944 (1969).

[2] B. P. Roberts, unveröffentlicht.

[3] A. G. Davies, S. C. W. Hook u. B. P. Roberts, J. organometallic Chem. 22, C 37 (1970).

[4] A. G. Davies, D. Griller, B. P. Roberts u. R. Tudor, Chem. Commun. 1970, 640.

[5] A. G. Davies u. S. C. W. Hook, J. chem. Soc. (London) B 1970, 736.

[6] A. G. Davies, S. C. W. Hook u. B. P. Roberts, J. organometallic Chem. 23, C 11 (1970).

[7] A. G. Davies, B. P. Roberts u. J. M. Smith, Chem. Commun. 1970, 557.

[8] A. G. Davies u. B. P. Roberts, J. chem. Soc. (London) B 1967, 17; 1968, 1074; 1969, 311, 317; P. G. Allies u. B. P. Brindley, ibid. 1969, 1126.

[9] K. U. Ingold, Chem. Commun. 1969, 911; A. G. Davies, K. U. Ingold, B. P. Roberts u. R. Tudor, unveröffentlicht.



Die Geschwindigkeitskonstanten k₂ einer Anzahl S_H2-Verdrängungsreaktionen an Metallzentren [Gl. (2)] wurden durch unterschiedliche Methoden bestimmt. Die Tabelle enthält einige der gemessenen Werte für k₂ und, zum Vergleich, entsprechende Werte (k₁) für Reaktionen mit CH-Bindungen [Gl. (1)].

Tabelle. Geschwindigkeitskonstanten k₁ bzw. k₂ (mol⁻¹ s⁻¹) einiger S_H2-Reaktionen (Bu = Butyl).

X [•]	HR	k ₁	MR _n	k ₂	T (°C)
ROO [•] [9]	CH ₃ C ₆ H ₅	0.24	BBu ₃	2 × 10 ⁶	30
t-BuO [•] [4]	(CH ₂) ₅	5 × 10 ⁴	BBu ₃	7 × 10 ⁶	40
(CH ₂ CO) ₂ N [•] [7]	—	—	SnBu ₄	8 × 10 ³	35

[GDCh-Ortsverband Dortmund, am 16. Juni 1970] [VB 244]

Beiträge zur Biogenese von Steroiden in höheren Pflanzen

Von Herwig Hulpke^[*]

Steroide sind als Naturstoffe im Tier- und Pflanzenreich in großer Typenvielfalt häufig vertreten. Aus diesem Grund war man schon frühzeitig daran interessiert, Aufklärung über die Biogenesewege zu erhalten, die zu den Steroiden führen. Tracer-Untersuchungen mit Essigsäure sowie Mevalonsäure, die spezifisch mit radioaktivem Kohlenstoff markiert waren, ergaben einen charakteristischen Einbau der Radioaktivität in die gebildeten Steroide (Markierungsmuster). Bloch und Lynen haben so die Biogenese tierischer Steroide aufklären können.

In vereinfachter Darstellung ergibt sich folgendes Bild: Drei Moleküle Acetyl-Coenzym A treten zur Mevalonsäure zusammen, die unter Dehydratisierung und Decarboxylierung in das „biologische Isopren“ übergeht. Über die Zwischenstufe des Farnesylpyrophosphates wird Squalen gebildet, welches in einer Synchronreaktion zum Lanosterin cyclisiert, aus dem die Steroide entstehen.

Dieser Syntheseweg wurde zunächst für die tierische Zelle geklärt. Es gibt jedoch gute Anhaltspunkte dafür, daß in der Pflanze ein sehr ähnlicher Weg beschritten wird. Hier ist das erste Cyclisierungsprodukt, das aus Squalen gebildet wird, Cycloartenol, ein in Pflanzen verbreitetes Triterpen.

Unter den Phytosterinen sind die Cardenolide als hochwirksame Substanzen gut bekannt. Sie heben sich durch charakteristische Strukturmerkmale von den meisten anderen Steroiden ab. Die Ringe A und B sind cis-verknüpft, das C-Atom 14 trägt eine β-ständige OH-Gruppe und an C-17 befindet sich ein α,β-ungesättigter Lactonring (Butenolidring). Aus Biogeneseuntersuchungen mit spezifisch markierten Mevalonsäuren an Digitalis-Arten weiß man vom Abbau des Butenolidrings her, daß er mehr als ein und weniger als drei Kohlenstoffatome aus der Seitenkette eines „Ursprungssteroides“ enthält. Es ergibt sich somit als möglicher Bildungsweg der Cardenolide der Aufbau aus einem Steroid mit 21 C-Atomen. Ein zusätzliches Argument liefert die Beobachtung, daß aus solchen Pflanzen 21 C-Atome enthaltende Steroide — nach R. Tschesche Digitale genannt — isoliert wurden, die besonders reich an Cardenoliden waren. Wird [21-¹⁴C]-Hydroxypregnenon^[**] in Form des Glucosids an Digitalis lanata verfüttert, so bildet diese Pflanze die Cardenolide Digoxigenin, Xysmalogenin, Digoxigenin sowie Gitoxigenin.

Die weitere Aufklärung des Biogeneseweges zeigt, daß dieser Weg von Hydroxypregnenon über Progesteron, dann über ein C₂₁-Steroid mit einer 14β-OH-Gruppe zu den Cardenoliden verläuft. Steroide mit einem Butenolidring an C-17,

jedoch ohne 14 β -OH-Gruppe, werden nicht in Cardenolide umgewandelt.

Hydroxypregnenon spielt in der Biogenese anderer Pflanzensteroiden ebenfalls eine bedeutende Rolle.

So konnte beispielsweise die Bildung von Hellebrigenin, einem herzwirksamen Bufadienolid aus der Christrose, und Conessin, einem Steroidalkaloid, aus radioaktivem Hydroxypregnenon nachgewiesen werden. Diese Vorstufe kann in der Pflanze wie in der tierischen Zelle aus Cholesterin gebildet werden. In der Biogenese von Pflanzensteroiden mit 27 Kohlenstoffatomen spielt das Cholesterin eine große Rolle. Steroidsaponine, wie die Spirostanole, Tigogenin, Diosgenin und Gitogenin, werden aus angebotem radioaktivem Cholesterin aufgebaut. Auch die Alkaloide mit Steroidstruktur, Tomatidin sowie Solanidin entstehen aus Cholesterin.

Bei diesem Einbau werden vergleichsweise gute Ausbeuten beobachtet, so daß man wohl ausschließen kann, daß es sich um einen Nebenweg handelt. Die gute Metabolisierung des Hydroxypregnenons sowie des Cholesterins in pflanzlichem Gewebe und der Aufbau von Phytosterinen aus diesen typischen Zoosterinen zeigten, daß Cholesterin und Hydroxypregnenon in der Biogenese der höheren Pflanzen eine große Rolle spielen.

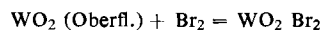
[GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 18. Juni 1970 in Mainz] [VB 245]

[*] Dr. H. Hulpke
Farbenfabriken Bayer AG,
Labor für Meß- und Trennmethode
56 Wuppertal-Elberfeld

[**] Früher „Pregnenolon“ genannt.

RUNDSCHAU

Zur Chemie der Halogen-Glühlampe lieferte E. G. Zubler durch eine Untersuchung der Kinetik der Reaktion von Wolfram mit Sauerstoff und Brom einen neuen Beitrag. Er verfolgte den Gewichtsverlust einer Wolframprobe in einem Durchfluß-Reaktionsraum mit 10^{-4} – 10^{-2} Torr O_2 und 0.3 bis 2.7 Torr Br_2 bei 600–950 °C; Stickstoff diente als Trägergas. Die Reaktion war nullter Ordnung bezüglich Brom und erster Ordnung bezüglich Sauerstoff. Das Brom hat die Funktion, das Oxidationsprodukt durch Bildung von flüchtigem WO_2Br_2 zu entfernen, vermutlich durch die Reaktion

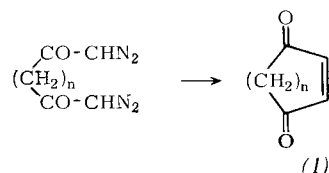


Diese Reaktion ist vom Dissoziationszustand des gasförmigen Broms unabhängig und läßt die Oxidation ebenso ablaufen wie bei höherer Temperatur, bei der das Oxid flüchtig ist. Es wurde eine empirische Geschwindigkeitsgleichung mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von 31.0 kcal mol $^{-1}$ aufgestellt; diese Aktivierungsenergie stimmt mit Daten gut überein, die für die Oxidation von Wolfram bei ähnlichen Drucken, aber höheren Temperaturen gefunden wurden. / J. phys. Chem. 74, 2479 (1970) / —Hz. [Rd 228]

Über Kernresonanzmessungen am System 2,6-Lutidin/Wasser im kritischen Bereich berichten Y. Arata und T. Fukumi. In diesem System gibt es einen unteren kritischen Mischungspunkt bei 33.93 °C und 29.94 Gew.-% Lutidin. Unterhalb der kritischen Temperatur ändert sich die chemische Verschiebung der Wasserprotonen fast linear mit steigender Temperatur nach größerem Feld; am kritischen Punkt springt sie scharf um etwa 2 Hz nach niedrigerem Feld. Dies wird als Folge besonders starker Zunahme des Verhältnisses von über

Wasserstoffbrücken gebundenem zu freiem Wasser gedeutet. Bei Zugabe von etwa 0.2 % Tris(1,3-pentandionato)chrom(III) geht die Linienbreite der NMR-Signale des Wassers bei derselben Temperatur (33.02 °C) durch ein scharfes Maximum, bei der die kritische Opaleszenz auftritt (die kritische Temperatur wird durch die Chrom-, „Verunreinigung“ erniedrigt). Diese Ergebnisse zeigen, daß Kernresonanzmessungen bei der Untersuchung kritischer Erscheinungen in binären Flüssigkeitsgemischen von Nutzen sein können. / Molecular Physics 19, 135 (1970) / —Hz. [Rd 229]

Die intramolekulare Cyclisierung von Bis(α -diazoketonen) zu Cycloalk-2-en-1,4-dionen (1) gelingt nach J. Font, F. Serratos und J. Valls durch katalytische Zersetzung in inerten Lösungsmitteln beim Arbeiten nach dem Verdünnungsprinzip. Beispielsweise liefert 1,7-Bis(diazo)heptan-2,6-dion in



siedendem Toluol mit Cu-Bronze als Katalysator Cyclohept-2-en-1,4-dion in 20 % Ausbeute, mit löslichen Cu-Chelaten als Katalysator in 32 % Ausbeute. 1,7-Bis(diazo)-4-chlorheptan-2,6-dion geht bei Zersetzung mit Cu-Pentandionat in 6-Chlor-cyclohept-2-en-1,4-dion über (15 %), aus dem durch Abspaltung von HCl mit schwachen Basen in 70–75 % Ausbeute 4-Hydroxytropion (γ -Tropolon) entsteht. / Chem. Commun. 1970, 721 / —Ma. [Rd 222]

LITERATUR

Grundzüge der anorganischen Kristallchemie. Mit einer Einführung in die Theorie der chemischen Bindung. Von H. Krebs. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1968. 1. Aufl., XII, 376 S., 254 Abb., 41 Tab., geb. DM 45.—.

Dieses Buch bietet einem breiten Leserkreis eine ausgezeichnete und empfehlenswerte Einführung in die Problematik der Kristallchemie. Der Untertitel charakterisiert den breiten Rahmen (ein Drittel des Buchumfanges), in den der Autor das bunte Bild kristallchemischer Fakten eingefaßt sieht. Gewiß erscheint in diesem Rahmen vieles anders als bei den bisher üblichen Darstellungen, aber die konsequente Übertragung quantenchemischer Betrachtungen auf wenige Strukturtypen ist für den Interessierten sehr wertvoll. Die folgerichtige stoffliche Straffung dient dem Ordnen und Verstehen des uferlosen Faktenmaterials und ist ein Gewinn. Anord-

nung und Gestaltung der einzelnen Abschnitte (Atombau; Bindungssysteme und deren Anwendung; Beschreibung und Deutung der Strukturen von Elementen, binären und ternären Verbindungen, Legierungen und Gläsern) sind neu konzipiert und ganz der chemischen Problematik Strukturgeometrie — Stöchiometrie — Bindung mit ihren wechselseitigen Bedingungen untergeordnet.

Ein Mangel ist in der knappen Behandlung der Metalle und intermetallischen Phasen zu sehen. Vollständig fehlen auch die Komplexverbindungen im engeren Sinne. Die Strukturen dieser Stoffe wären aber gerade im Hinblick auf den gewählten Rahmen von wesentlicher Bedeutung. Und: Dem von der Quantenchemie beflügelten Leser erscheinen die Fakten geklärt und verständlich! Aber ist das wirklich so?

H.-G. v. Schnering [NB 891]