

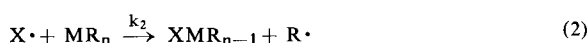
Homolytische Reaktionen der Alkyl-Metall-Bindung

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), $M = \text{z. B. Mg, Zn, Cd, B, Al, Sn, P, As, Sb, Bi}$]. Diese Beobachtung ermöglicht die Erklärung vieler Organometall-Reaktionen.

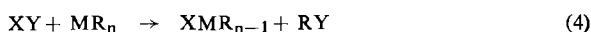


Die Umsetzung (2) läßt sich in der Meßzelle eines ESR-Spektrometers untersuchen, wenn die Reaktion als Teilschritt einer radikalischen Verdrängungsreaktion abläuft, das Radikal $X\cdot$ [z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\cdot$ ^[1], $(\text{CH}_3)_3\text{CS}\cdot$ ^[2] oder $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot$ ^[3]] photolytisch erzeugt wird [aus $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$] und das Spektrum des verdrängten Radikals $R\cdot$ gemessen werden kann.

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

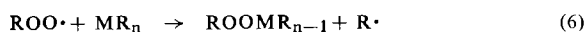
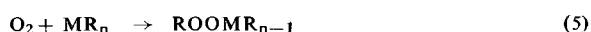


durch Reaktion (3) nachgebildet wird. Die Bruttoreaktion ist in Gl. (4) dargestellt.



Kettenreaktionen dieser Art wurden für folgende Radikale bewiesen: $R'\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot$ ^[4], $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$ ^[5], $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot$ ^[6] und Succinimidyl^[7], wobei das Reagens XY $R'\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$ 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 k_2 einer Anzahl S_H2 -Verdrängungsreaktionen an Metallzentren [Gl. (2)] wurden durch unterschiedliche Methoden bestimmt. Die Tabelle enthält einige der gemessenen Werte für k_2 und, zum Vergleich, entsprechende Werte (k_1) für Reaktionen mit CH-Bindungen [Gl. (1)].

Tabelle. Geschwindigkeitskonstanten k_1 bzw. k_2 ($\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) einiger S_H2 -Reaktionen (Bu = Butyl).

$X\cdot$	HR	k_1	MR_n	k_2	T (°C)
$\text{ROO}\cdot$ [9]	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	0.24	BBu_3	2×10^6	30
$t\text{-BuO}\cdot$ [4]	$(\text{CH}_2)_5$	5×10^4	BBu_3	7×10^6	40
$(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{N}\cdot$ [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- ^{14}C]-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 C_{21} -Steroid mit einer 14β -OH-Gruppe zu den Cardenoliden verläuft. Steroide mit einem Butenolidring an C-17,