

Bis(π-cyclopentadienyl)tetrasulfidowolfram(IV) (2), -tetraselenidowolfram(IV) (3) und -tetraselenidomolybdän(IV) (4)

Eine nach [8] erhaltene wäßrige $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ -Lösung wird ohne vorheriges Auskristallisieren des $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ weiter umgesetzt. — Durch Auflösen von 0.09 g (4 mg-Atom) Natrium und 0.79 g (10 mg-Atom) rotem Selen in 50 ml flüssigem Ammoniak, Verdunsten des Ammoniaks im Inertgasstrom und Aufnehmen des Rückstandes in 25 ml luftfreiem Äthanol wird eine lufempfindliche alkoholische Lösung von 2 mmol Na_2Se_5 unter Inertgas (Argon oder Stickstoff) hergestellt und umgesetzt. — 0.77 g (2 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WCl}_2$ [3], in 25 ml luftfreiem Äthanol suspendiert, werden unter Rühren mit 2 ml der etwa 2.5 mmol/ml enthaltenden $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ -Lösung vereinigt bzw. zur Na_2Se_5 -Lösung zuge tropft und 1 Std. unter weiterem Rühren nicht ganz zum Sieden erhitzt. Der braune Niederschlag wird abfiltriert, mit wäßrigem Äthanol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und im Vakuum getrocknet. Extraktion mit ca. 80 °C heißem DMF und Kristallisation bei -30 °C ergibt 0.66 g (75 %) (2) als braunrote, auch in Aceton etwas lösliche Kristalle bzw. 1.08 g (86 %) (3) als braunviolette Blättchen; analog entsteht aus 0.59 g (2 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$ [3] in einer weniger vollständigen Umsetzung 0.39 g (36 %) (4) als glänzende rötlich-schwarze Blättchen.

Ein eingegangen am 13. Juli 1970 [Z 260]

[*] Dr. H. Köpf, cand. rer. nat. W. Kahl und A. Wirl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Metallorganische Polychalkogenid-Chelate, 4. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — 3. Mitteilung: [1].

[1] H. Köpf, Angew. Chem. 81, 332 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 375 (1969).

[2] H. Köpf, B. Block u. M. Schmidt, Chem. Ber. 101, 272 (1968); H. Köpf u. B. Block, ibid. 102, 1504 (1969).

[3] R. L. Cooper u. M. L. H. Green, J. Chem. Soc. A 1967, 1155.

[4] Zur Methode vgl. B. Teichmann u. D. Ziebarth, J. Prakt. Chem. [4] 32, 230 (1966).

[5] M. L. H. Green u. W. E. Lindsell, J. Chem. Soc. A 1967, 1455.

[6] H. Köpf, Z. Naturforsch. 23b, 1531 (1968).

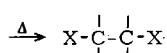
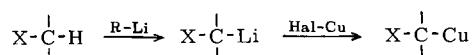
[7] Für die Aufnahme der Tieftemperatur-NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. Scheutzow und Fräulein Feenders, Universität Würzburg.

[8] G. Brauer: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. F. Enke, Stuttgart 1960, 2. Aufl., Bd. 1, S. 335.

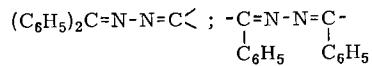
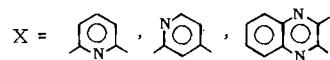
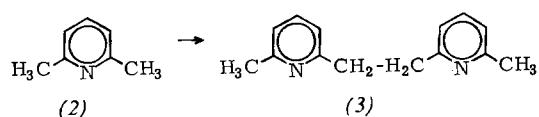
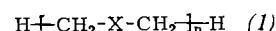
Selektive Metallierung von 1,2-Bis(6-methyl-2-pyridyl)äthan und präparative Anwendungen^[1] []**

Von Thomas Kauffmann, Gerhard Beißner, Wilfried Sahm und Annegret Woltermann [*]

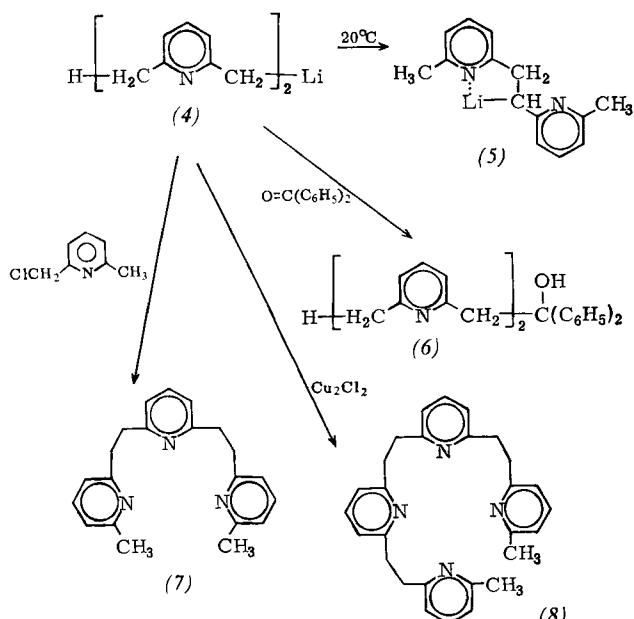
Die Kupplung organischer Liganden, die an ein- oder zweiwertiges Kupfer gebunden sind, ist eine bequeme Methode zur Verknüpfung von sp^3 -C-Atomen, wenn eine aktivierende Gruppe X die direkte Alkalimetallierung (Wasserstoff-Metall-Austausch) und Einführung des Kupfers durch anschließende Transmetallierung gestattet [3].



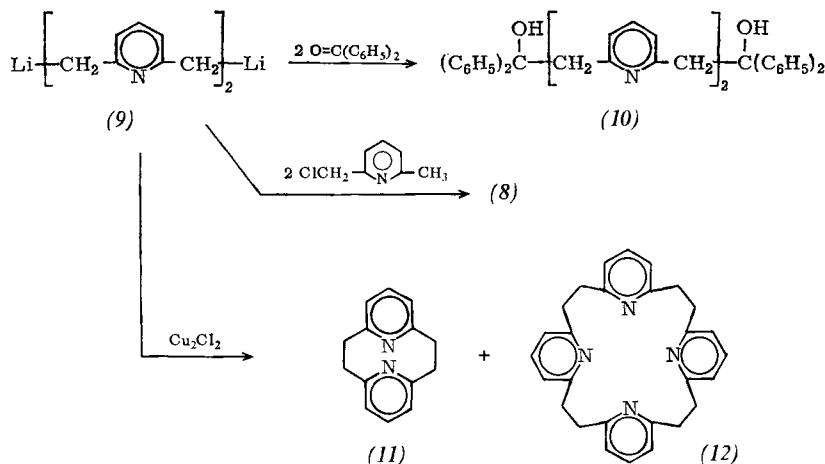
Ist X, wie in (2), mit zwei Methylgruppen verbunden, führt diese Ligandenkupplung zum zweiten Glied (n = 2) der homologen Reihen (1) mit den angegebenen Gruppen X [3, 5].



Zum Aufbau *höherer Glieder* wäre eine selektive Metallierung der zweiten Glieder an den Methylgruppen sehr vorteilhaft. Eine solche ist uns im Falle von (3) gelungen: Bei der Umsetzung von 1,2-Bis(6-methyl-2-pyridyl)äthan (3) in THF/n-Hexan (ca. 10:1) bei -70 °C („Standardbedingungen“) mit n-Butyllithium im Molverhältnis 1:1 bzw. 1:2 beträgt das Verhältnis Methyl/Methylen-Metallierung jeweils 83/17 (NMR-Analyse der D_2O -Hydrolyseprodukte). Die beim Molverhältnis 1:1 als Hauptprodukt in Lösung erhaltene Monolithiumverbindung (4) (Ausb. 62 %) wandelt sich beim Erwärmen auf +20 °C irreversibel in das Methylen-Metallierungsprodukt (5) um, dessen höhere thermodynamische Stabilität durch die angegebene Chelatstruktur erkärbbar ist [6]. Durch Umsetzung von (4) unter „Standardbedingungen“ (s.o.) mit 2-Chlormethyl-6-methyl-pyridin [7] bzw. Cu_2Cl_2 [8] (jeweils im Molverhältnis 1:1) sind 2,6-Bis[2-(6-methyl-2-pyridyl)-2-pyridyl]äthan (8) (48 %, $F_p = 145^\circ\text{C}$), das dritte bzw. vierte Glied der homologen Reihe (1) ($X = 2,6\text{-Pyridindiyyl}$), erhältlich. Die entsprechende Reaktion mit Benzophenon führt zum Alkohol (6) (61 %, $F_p = 95^\circ\text{C}$) [10].



Die Umsetzung der aus n-Butyllithium und (3) (Molverhältnis 2:1) in Lösung erhaltenen Dilithiumverbindung (9) (Ausb. 82 %) mit Cu_2Cl_2 unter Standardbedingungen [8] (Molverhältnis 1:2) liefert die bereits beschriebenen [11] Pyridinophane (11) und (12) in 1- bzw. 4-proz. Ausbeute; Anwendung des Verdünnungsprinzips erhöht die Ausbeuten nicht. Massenspektroskopisch wurden neben (11) und (12) das cyclische Dehydrohexamere von (2) sowie offenkettige Dehydropolymere mit 4, 6, 8 und 10 Pyridinkernen nachgewiesen. — Mit 2-Chlormethyl-6-methyl-pyridin bzw.



Benzophenon reagiert (9) bei -70°C zu (8) (67 %) bzw. (10) (79 %, Fp = 244°C) (Molverhältnis jeweils 2:1).

Anders als (3) lassen sich die höheren Homologen (7) und (8) mit n-Butyllithium nicht selektiv an den Methylgruppen metallieren (unter Standardbedingungen mit Butyllithium im Molverhältnis 1:2 Verhältnis Methyl-/Methylen-Metallierung = 55/45 bzw. 19/81). Die geringe Methyl-Metallierung von (8) ist nur z.T. mit dem ungünstigen Verhältnis von Methyl-/Methylen-Protonen (33/67) zu erklären.

Eingegangen am 15. Juni 1970 [Z 264]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. G. Beißner, Dr. W. Sahm und A. Woltermann
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléansring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

[1] Aktivierung organischer Verbindungen durch Einführung von Übergangsmetallatomen, 8. Mitteilung. — 7. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann u. M. Schönfelder, Liebigs Ann. Chem. 731, 37 (1970).

[3] Vgl. [2] und [4] sowie dort angegebene Zitate.

[4] Th. Kauffmann, G. Beißner, H. Berg, E. Köppelmann, J. Legler u. M. Schönfelder, Angew. Chem. 80, 565 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 540 (1968).

[5] W. Sahm, Dissertation, Universität Münster 1969; A. Woltermann, unveröffentlichte Versuche.

[6] Daß γ -ständige N-Atome beim Wasserstoff-Metall-Austausch durch Ausbildung einer koordinativen Bindung zum Metall einen dirigierenden Einfluß ausüben, wurde mehrfach beobachtet. Vgl. z.B. R. L. Vaulx, W. H. Puterbaugh u. C. R. Hauser, J. Org. Chem. 29, 3514 (1964); G. Wittig u. H. Reiff, Angew. Chem. 80, 8 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 7 (1968).

[7] W. Mathes u. H. Schüly, Angew. Chem. 75, 235 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 144 (1963).

[8] Bei den Umsetzungen mit Cu_2Cl_2 wurde zum Schluß auf $+60^{\circ}\text{C}$ erwärmt.

[9] Die Ausbeuten sind auf (3) bezogen. Die Konstitution der noch nicht beschriebenen Verbindungen (gekennzeichnet durch Fp-Angabe) ergibt sich aus Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen, NMR-, IR- und Massenspektren.

[10] Bei der Umsetzung von (4) mit Benzophenon bzw. 2-Chlormethyl-6-methyl-pyridin entstehen neben den Monosubstitutionsprodukten (6) bzw. (7) in 7 bzw. 5 % Ausbeute die Disubstitutionsprodukte (10) bzw. (8), da die Monolithiumverbindung (4) mit der Dilithium- (9) und der nichtmetallierten Verbindung (3) im Gleichgewicht steht [(4)/(9)-Verhältnis ca. 8:1].

[11] W. Backer, K. M. Buggie, J. F. W. McOmie u. D. A. M. Watkins, J. Chem. Soc. 1958, 3594; W. Jenny u. H. Holzrichter, Chimia 22, 306 (1968).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zur Biochemie des Zentralnervensystems. Einige Betrachtungen über den Stofftransport

Von Eberhard Riedel[*]

Die biochemischen Reaktionen im Zentralnervensystem stehen in engem Zusammenhang mit den neurophysiologisch messbaren Vorgängen und können nicht ohne Berücksichtigung der neuroanatomischen Kenntnisse über die Hirnstrukturen verstanden werden. Eine besondere Bedeutung kommt im Zentralnervensystem den Membranstrukturen der Zell- und Gefäßwände sowie dem dort ablaufenden Transport zu. Neben dem physikalischen Transport spielt im Zentralnervensystem der aktive Transport eine besonders wesentliche Rolle. Ferner sorgen Schrankensysteme (Blut-Hirn-Schranke und Liquor-Hirn-Schranke) für eine strenge Selektion beim Stoffaustausch mit den Versorgungssystemen der Blutbahn. Es wird der physikalische Transport für porene Membranen (Lösungsdiffusion) und für porenhaltige Membranen (Lösungsdiffusion kombiniert mit Konvektion) erläutert. Zur Untersuchung solcher Vorgänge entwickelten wir neue Permeationsbestimmungsmethoden unter Verwendung kapazitativer, kon-

duktometrischer und anderer Detektoren (Gaschromatographen) und konnten an synthetischen Hochpolymeren (Polyester, Niederdruckpolyäthylenen) neben Lösungsdiffusion auch Porendiffusion feststellen (Modelluntersuchungen). Ein Sonderfall ist die Daniellische erleichterte Diffusion, die nicht als aktivierte Diffusion bezeichnet werden kann.

Die Morphologie der Zellelemente des Zentralnervensystems ist für den Biochemiker hinsichtlich der Membranstruktur und des Membrantransports von Bedeutung. Die Informationsübertragung im Zentralnervensystem erfolgt über elektrische Impulse innerhalb eines weit verzweigten Neuronennetzes (10 Milliarden Neuronen im menschlichen Gehirn), das aus der Neuroglia, einem höchst stoffwechselaktiven Versorgungs- und Stützgewebe, ernährt wird.

Von den Theorien über den aktiven K-Na-Transport (K-Na-Pumpe), der für die Übertragung elektrischer Signale von wesentlicher Bedeutung ist, scheidet offenbar die Annahme einer Redoxpumpe aus, da der Ionentransport durch Atmungshemmer (Cyanid) nicht blockierbar ist. Befriedigende Erklärungen ermöglicht die Carrier-Theorie (Hodgkin, Whitman). Hodgkin wies auch auf K/Na-empfindliche Phospholipidsysteme hin. Zum Transport von Amino-