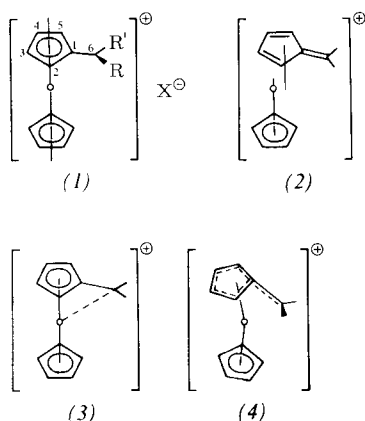


wirkung des besetzten $3d_z$ -Orbitals des Eisens mit dem leeren π^* -Orbital des Fulven-Teils.



[1] R. Gleiter u. R. Seeger, *Helv. Chim. Acta* 54, 1217 (1971).

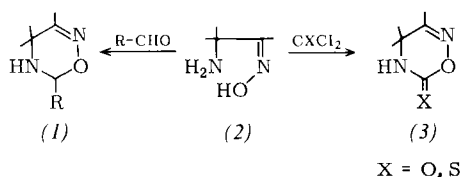
[2] M. Cais, *Record Chem. Progr.* 27, 177 (1966); dort weitere Lit.

Die Synthese von Heterocyclen aus *syn*- und *anti*-Amino-oximen

Von Horst Gnichtel^[*]

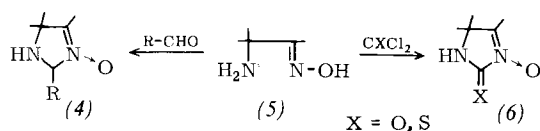
An *syn*- und *anti*- α -Amino-oximen wurden durch Umsetzungen an der Aminogruppe elektrophile Gruppierungen als Zwischenstufen erhalten, die mit dem Hydroxy-Sauerstoff einer *syn*-Oximgruppe 1,2,5-Oxadiazin-Derivate und mit dem Oxim-Stickstoff einer *anti*-Oximgruppe Imidazolin-*N*-oxide bilden.

Mit aliphatischen Aldehyden entstehen aus *syn*- α -Amino-oximen (2) 5,6-Dihydro-4*H*-oxadiazine (1) und mit Phosgen und Thiophosgen 6-Oxo- bzw. 6-Thiooxo-5,6-dihydro-



4*H*-oxadiazine (3), deren Struktur aus den spektroskopischen Daten und durch chemische Umsetzungen gesichert wurde.

Mit *anti*- α -Amino-oximen (5) wurden mit Aldehyden Imidazol-3-in-3-oxide (4) und mit Phosgen und Thiophosgen die 2-Oxo- bzw. 2-Thioxo-Derivate (6) erhalten.



Durch 1,3-dipolare Addition und aus den spektroskopischen Eigenschaften wurde die Nitronstruktur bewiesen.

[*] Prof. Dr. H. Gnichtel
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63/67

Kinetik und Mechanismus der selektiven Bindung von Ionen durch Cyclodepsipeptid-Antibiotika

Von Theodor Funck, Frieder Eggers und Ernst Grell (Vortr.)^[*]

Die an Membranen in Gegenwart von Cyclodepsipeptid-Antibiotika, wie Valinomycin und Enniatin B, beobachtete Selektivität des Alkalimetallionen-Transportes kommt in den in homogener Lösung bestimmten Komplexbildungskonstanten dieser Antibiotika mit den entsprechenden Ionen zum Ausdruck.

Die thermodynamischen Daten der Komplexe wurden in Methanol bestimmt. Die ausgeprägte, vom gebundenen Ion abhängige Stabilität der Komplexe kann mit der durch spektroskopische Methoden ermittelten Konformation des Liganden korreliert werden. Kinetische Untersuchungen mit Relaxationsmethoden erlaubten die Aufklärung der Reaktionsmechanismen. Aus der Übereinstimmung der Geschwindigkeiten der Komplexbildung und der langsamsten Konformationsänderung von Valinomycin in Methanol folgt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Komplexbildung in einer Konformationsänderung des Liganden während des schrittweisen Solvat-Substitutionsprozesses am Kation besteht. Unterschiede in den kinetischen Daten der Komplexbildung mit verschiedenen Alkalimetallionen ermöglichen eine Deutung des Mechanismus der Ionenselektivität.

[*] Dr. Th. Funck, F. Eggers und E. Grell
Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie
34 Göttingen-Nikolausberg

Versuche zur Halogenierung von 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan

Von Karl Griesbaum (Vortr.), Mahmud El Borai und Yingli Chu^[*]

Ziel dieser Untersuchungen war die Darstellung von 1,3-Dibrom-2,4-dichlor-1,3-dimethylcyclobutan durch selektive Chlorierung der aus Allen und/oder Methylacetylen und HBr leicht zugänglichen Titelverbindung. Die Chlorierung mit Chlor oder mit tert.-Butylhypochlorit lieferte jedoch Monochloride (1,2-Dibrom-3-chlor-1,3-dimethylcyclobutane), in welchen der eintretende Chlorsubstituent den Platz eines der im Substrat schon vorhandenen Bromatome einnahm und das Bromatom an eine der zuvor unsubstituierten Methylengruppen trat. Die Wanderung des Bromsubstituenten war begleitet von einer weitgehenden Inversion am tertiären C-Atom, an welchem der Austausch von Chlor gegen Brom stattfand.

Die Strukturen der erhaltenen stereoisomeren Monochloride – insbesondere die Position des Chlorsubstituenten im Molekül – wurden in unabhängigen Synthesen durch Bromaddition an 1-Chlor-1,3-dimethylcyclobutan bewiesen. Der stereochemische Befund bei der Chlorierungsreaktion deutet auf einen synchronen Ablauf – möglicherweise über Brückenradikale – hin.

Die Bromierung der Titelverbindung mit Brom verlief ebenfalls mit einer teilweisen, jedoch deutlich geringeren Inversion an einem der tertiären C-Atome ab und lieferte zwei isomere 1,2,3-Tribrom-1,3-dimethylcyclobutane.

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Griesbaum, M. El Borai und Y. Chu
Engler-Bunte-Institut der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12