

Die biologischen Aktivitäten von (2b) und einer Probe eines auf anderem Weg synthetisierten TRF<sup>[13]</sup> (Abbott Laboratories, North Chicago, Illinois) wurden im Mäuse-test verglichen<sup>[14,15]</sup>. Die Wirkungsstärke wurde nach dem Verfahren von Brownlee<sup>[16]</sup> abgeschätzt, die 95%-Vertrauensgrenzen (V.G.) nach Finney<sup>[17]</sup> festgelegt. Ein Nanogramm des am Dehydroalaninharz synthetisierten TRF entsprach 1.2 Nanogramm (95% V. G. 0.67–2.20 ng) der Bezugssubstanz.

Eingegangen am 6. Juni 1973 [Z 861]

- [1] Dehydroalanin ist Bestandteil der natürlich vorkommenden hetero-  
deten pentacyclischen Peptide Nisin [2] und Subtilin [3]; vgl. [2] und  
[3] für Einzelheiten zur Chemie  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aminosäuren.  
[2] E. Gross u. J. L. Morell, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4634 (1971).  
[3] E. Gross, J. L. Morell u. L. C. Craig, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 62,  
952 (1969).  
[4] R. B. Merrifield, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2149 (1963).  
[5] Eine Arbeitshypothese, die gegenwärtig geprüft wird, schreibt dem  
Dehydroalanin eine analoge Rolle in der Biosynthese von Peptidaminen  
zu [6,7].

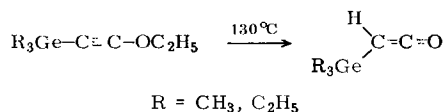
- [6] E. Gross in J. Meienhofer: Chemistry and Biology of Peptides;  
Proceedings of the 3rd American Peptide Symposium. Ann Arbor  
Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, 1972, S. 671.  
[7] R. S. Mecklenburg, K. Noda, Y. Miyachi, E. Gross u. M. B. Lipsett,  
Endocrinology, im Druck.  
[8] R. Burgess, T. F. Dunn, D. Desiderio u. R. Guillemin, C. R. Acad. Sci.  
D269, 1870 (1969).  
[9] C. Y. Bowers, A. V. Schally, F. Enzmann, J. Boler u. K. Folkers, Endo-  
crinology 86, 1143 (1970).  
[10] J. Photaki, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1123 (1963).  
[11] Alle Schritte der Festphasensynthese wurden in einem Beckman  
Model 990 Peptide Synthesizer durchgeführt; Beckman Instruments, Inc.,  
Spinco Division, Palo Alto, California.  
[12] Lösungsmittelsysteme A) n-Butanol:Essig:Wasser=4:1:1; B)  
n-Butanol:Essig:Pyridin:Wasser=15:3:10:12; C) n-Butanol:Pyridin  
=2:1; D) Chloroform:Methanol=1:1; E) n-Butanol:Essig:Pyri-  
din:Wasser=4:1:1:2.  
[13] G. Flouret, J. Med. Chem. 13, 843 (1970).  
[14] J. M. McKenzie, Endocrinology 63, 372 (1958).  
[15] C. Y. Bowers, A. V. Schally, G. A. Reynolds u. W. D. Hawley, Endo-  
crinology 81, 741 (1967).  
[16] K. A. Brownlee: Statistical Theory and Methodology in Science  
and Engineering. Wiley, New York 1960, S. 294.  
[17] D. J. Finney: Statistical Methods in Biological Assay. Griffin,  
London 1964, S. 370.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Silyl-, germyl- und stannyl- substituierte Ketene

Von S. V. Ponomarev<sup>[\*]</sup>

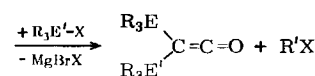
1965 wurde Trimethylsilylketen als erstes Ketten-Derivat,  
in dem ein H-Atom durch ein Homologes von Kohlenstoff  
ersetzt ist, synthetisiert<sup>[1]</sup>. Bei der Untersuchung der Pyro-  
lyse von Germyl- sowie Stannyl-alkoxyacetylenen unter-  
schiedlich reagieren. So ergeben z. B. Germyl-äthoxyacety-  
lene monosubstituierte Germylketene:



Hingegen entsteht bei der Pyrolyse von Trimethylstannyl-  
äthoxyacetylen das Bis(trimethylstannyl)keten.

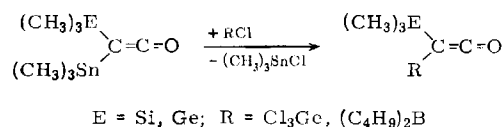
Wir haben eine variationsfähige Methode zur Darstellung  
solcher Bis(organoelement)-Derivate von Ketenen entwik-  
kelt; hierbei wird Alkoxyacetylmagnesiumbromid mit

Trialkylzinn- oder Trialkylgermanium-halogenid im Über-  
schuß umgesetzt<sup>[2]</sup>:



E = E' = Ge, Sn; R = Me, Et, Pr; R' = Et, Bu  
E = Si, E' = Ge, Sn;

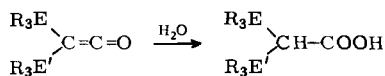
Die Stannyl-germyl- oder Stannyl-silyl-ketene reagieren  
leicht mit Germyl- und Borylhalogeniden; dabei wird die  
Stannyl-Gruppe gegen Germyl- bzw. Boryl-Gruppen aus-  
getauscht<sup>[3]</sup>.



[\*] Doz. Dr. S. V. Ponomarev [\*\*]  
Chemische Fakultät der Moskauer Staatlichen Universität  
Moskau B-234 (UdSSR)

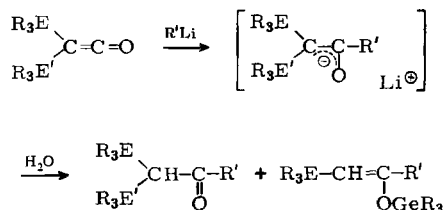
[\*\*] Zur Zeit Gastdozent am Lehrstuhl für Organische Chemie der  
Universität, 46 Dortmund, Postfach 500.

Mit wäßrigem Dioxan lassen sich Bis(organoelement)kete-  
ne in die entsprechende Essigsäure überführen<sup>[4]</sup>.

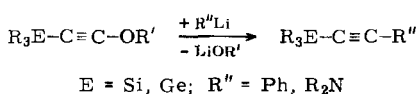


E = E' und E ≠ E' = Si, Ge

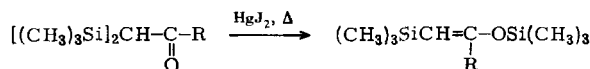
Durch Umsetzung mit Organolithiumverbindungen erhält man nach Hydrolyse entsprechende Ketone und germyl-substituierte Enole<sup>[5]</sup>.



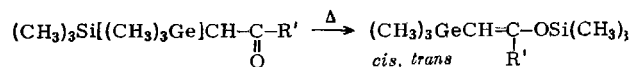
Acetylen-Derivate reagieren auch mit Organolithium, wobei jedoch die Alkoxygruppe vom Nucleophil verdrängt wird<sup>[6]</sup>.



Bissilylierte Ketone lagern sich beim Erhitzen oder in Anwesenheit von HgJ<sub>2</sub> um.



Bei gemischt-substituierten Ketonen wandert nur die Trialkylsilyl-Gruppe<sup>[7]</sup>.



Sie läßt sich mit Butyllithium als Butyltrimethylsilan abspalten.

[Organisch-chemisches Colloquium der Universität Gießen, am 4. Mai 1973] [VB 370]

[1] L. L. Schukovskaya, R. I. Pal'chik u. A. N. Lasarev, Dokl. Akad. Nauk SSSR 164, 357 (1965).

[2] S. V. Ponomarev, M. B. Erman, S. A. Lebedev, C. Ja. Petschurina u. I. F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim. 41, 127 (1971).

[3] S. V. Ponomarev, M. B. Erman u. L. L. Gerwitz, Zh. Obshch. Khim. 42, 469 (1972).

[4] S. A. Lebedev, L. L. Gerwitz, S. V. Ponomarev u. I. F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim., im Druck.

[5] S. A. Lebedev, S. V. Ponomarev u. I. F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim. 42, 647 (1972).

[6] S. A. Lebedev, O. A. Zacharova, S. V. Ponomarev u. I. F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim., im Druck.

[7] S. V. Ponomarev u. S. A. Lebedev, unveröffentlicht.

## RUNDSCHAU

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

**Neue Ansichten über anorganische Peroxo-Verbindungen** stellt I. I. Vol'nov zusammenfassend dar. Der Autor gibt einen Überblick über die Daten der Anionen O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> und O<sub>3</sub><sup>-</sup> und beschreibt dann die Strukturen der einfachen und komplizierten Peroxo-Verbindungen. Schließlich wird ein Schema für ihre Klassifizierung vorgestellt. [Modern Views on the Nature of Inorganic Peroxy-Compounds. Russ. Chem. Rev. 41, 314-322 (1972); 93 Zitate]

[Rd 623 -Q]

**Die Reduktion ungesättigter organischer Verbindungen** durch die Systeme Natrium/Alkohol/Ammoniak (Birch-Reduktion, A) und Li/niedermolekulare Amine (Benkeser-Reduktion, B) vergleicht E. M. Kaiser. Behandelt wird die Reduktion von aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkinen, ungesättigten Äthern, Acetalen und Ketalen, ungesättigten Alkoholen und Aminen, aromatischen Nitroverbindungen, Carbonsäuren, Ketonen, Epoxiden, 5- und 6-gliedrigen Heterocyclen und einigen S-Verbindungen. Generell werden gesättigte oder partiell gesättigte Derivate erhalten. Daneben tritt reduktive Spaltung ein.

B ist allgemein wirksamer, aber weniger selektiv als A. Geeignete Lösungsmittel erhöhen jedoch die Selektivität von B. Auch reduktive Aminierung ist möglich. [A Comparison of Methods Using Lithium/Amine and Birch Reduction Systems. Synthesis 1972, 391-415; 133 Zitate]

[Rd 614 -M]

**Reaktionen von Wasserstoffatomen in wäßrigen Lösungen** behandelt P. Neta. Die H-Atome werden u. a. durch Radiolyse von Wasser, Reaktion hydratisierter Elektronen mit Säuren oder Photolyse einer gelösten organischen Verbindung (z. B. vom Typ RSH) erzeugt. Die Reaktionen der H-Atome wurden durch Beobachtung der kurzlebigen Intermediärprodukte untersucht (z. B. mit Pulsradiolyse-Methoden oder ESR-Spektroskopie). H-Atome in wäßrigen Lösungen scheinen selektiver als organische Radikale zu reagieren. [Reactions of Hydrogen Atoms in Aqueous Solutions. Chem. Rev. 72, 533-543 (1972); 65 Zitate]

[Rd 610 -M]

**Eine Übersicht über die Einschlebung von Isocyaniden in Metall-Kohlenstoff-Bindungen** und die Reaktionen koordinierter Isocyanide geben Y. Yamamoto und H. Yamazaki. Es werden u. a. Reaktionen von Isocyaniden mit Komplexen, die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen aufweisen, mit „Carben“-Komplexen und mit Metallaziden be-