

Die biologischen Aktivitäten von (2b) und einer Probe eines auf anderem Weg synthetisierten TRF^[13] (Abbott Laboratories, North Chicago, Illinois) wurden im Mäuse- test verglichen^[14,15]. Die Wirkungsstärke wurde nach dem Verfahren von Brownlee^[16] abgeschätzt, die 95%-Vertrauensgrenzen (V.G.) nach Finney^[17] 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 heterodeten pentacyclischen Peptide Nisin [2] und Subtilin [3]; vgl. [2] und [3] für Einzelheiten zur Chemie α,β -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 Peptidamiden 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. Burgus, T. F. Dunn, D. Desiderio u. R. Guillemin, C. R. Acad. Sci. D 269, 1870 (1969).

[9] C. Y. Bowers, A. V. Schally, F. Enzmann, J. Boler u. K. Folkers, Endocrinology 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: Eisessig: Wasser = 4:1:1; B) n-Butanol: Eisessig: Pyridin: Wasser = 15:3:10:12; C) n-Butanol: Pyridin = 2:1; D) Chloroform: Methanol = 1:1; E) n-Butanol: Eisessig: Pyridin: 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, Endocrinology 81, 741 (1967).

[16] K. A. Brownlee: Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering. Wiley, New York 1960, S. 294.

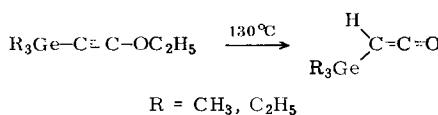
[17] D. J. Finney: Statistical Methods in Biological Assay. Griffin, London 1964, S. 370.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

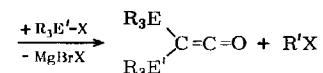
Silyl-, germyl- und stannyly-substituierte Ketene

Von S. V. Ponomarev^[*]

1965 wurde Trimethylsilylketon als erstes Keten-Derivat, in dem ein H-Atom durch ein Homologes von Kohlenstoff ersetzt ist, synthetisiert^[1]. Bei der Untersuchung der Pyrolyse von Germyl- sowie Stannyl-alkoxyacetylenen fanden wir, daß die Germyl- und Stannyl-Verbindungen unterschiedlich reagieren. So ergeben z. B. Germyl-äthoxyacetylene monosubstituierte Germylketene:

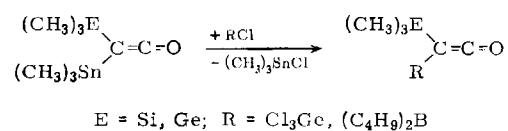


Trialkylzinn- oder Trialkylgermanium-halogenid im Überschuß umgesetzt^[2]:



$\text{E} = \text{E}' = \text{Ge}, \text{Sn}; \quad \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}; \quad \text{R}' = \text{Et}, \text{Bu}$
 $\text{E} = \text{Si}, \text{E}' = \text{Ge}, \text{Sn};$

Die Stannyl-germyl- oder Stannyl-silyl-ketene reagieren leicht mit Germyl- und Borylhalogeniden; dabei wird die Stannyl-Gruppe gegen Germyl- bzw. Boryl-Gruppen ausgetauscht^[3].



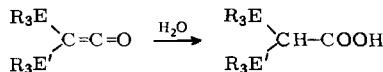
Hingegen entsteht bei der Pyrolyse von Trimethylstannyl-äthoxyacetylen das Bis(trimethylstannyl)keten.

Wir haben eine variationsfähige Methode zur Darstellung solcher Bis(organoelement)-Derivate von Keten entwickelt; hierbei wird Alkoxyacetyl-magnesiumbromid mit

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

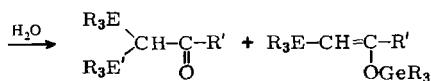
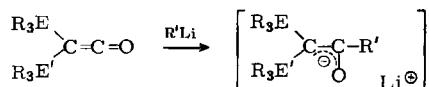
[**] Zur Zeit Gastdozent am Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität, 46 Dortmund, Postfach 500.

Mit wäßrigem Dioxan lassen sich Bis(organoelement)ketene in die entsprechende Essigsäure überführen^[4].

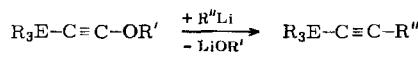


$\text{E} = \text{E}'$ und $\text{E} \neq \text{E}' = \text{Si, Ge}$

Durch Umsetzung mit Organolithiumverbindungen erhält man nach Hydrolyse entsprechende Ketone und germyl-substituierte Enole^[5].

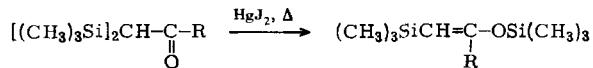


Acetylen-Derivate reagieren auch mit Organolithium, wobei jedoch die Alkoxygruppe vom Nucleophil verdrängt wird^[6].

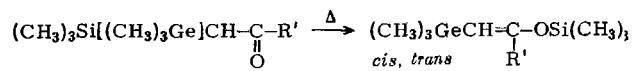


$\text{E} = \text{Si, Ge}; \text{R}'' = \text{Ph, R}_2\text{N}$

Bissilylierte Ketone lagern sich beim Erhitzen oder in Anwesenheit von HgJ_2 um.



Bei gemischt-substituierten Ketonen wandert nur die Trialkylsilyl-Gruppe^[7].



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

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]

Neue Ansichten über anorganische Peroxo-Verbindungen stellt I. I. Völ'nov zusammenfassend dar. Der Autor gibt einen Überblick über die Daten der Anionen O_2^{2-} , O_2^- und O_3^- 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, Alkenen, 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.

Reaktionen von Wasserstoffatomen in wässrigen Lösungen behandelt P. Neta. Die H-Atome werden u. a. durch Radioolyse 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-Methode 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 Einschiebung 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-