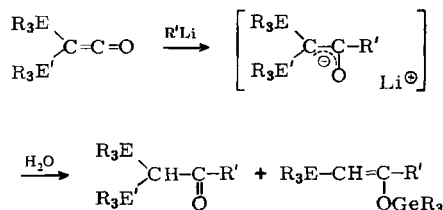
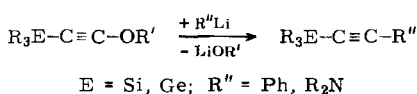


$\text{E} = \text{E}'$  und  $\text{E} \neq \text{E}' = \text{Si, Ge}$

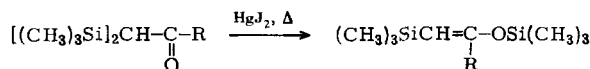
Durch Umsetzung mit Organolithiumverbindungen erhält man nach Hydrolyse entsprechende Ketone und germyl-substituierte Enole<sup>[5]</sup>.



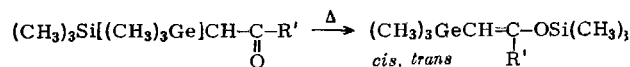
Acetylen-Derivate reagieren auch mit Organolithium, wobei jedoch die Alkoxygruppe vom Nucleophil verdrängt wird<sup>[6]</sup>.



Bissilylierte Ketone lagern sich beim Erhitzen oder in Anwesenheit von  $\text{HgJ}_2$  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  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$  und  $\text{O}_3^-$  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, 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 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- $\sigma$ -Bindungen aufweisen, mit „Carben“-Komplexen und mit Metallaziden be-

sprochen, ferner Reaktionen von Isocyanidkomplexen mit Alkyllithium- und Grignard-Verbindungen. Die Bedeutung dieser Reaktionen liegt darin, daß sie Analogien zu durch Übergangsmetall-Ionen katalysierten organischen Synthesen und speziell Polymerisationsreaktionen zeigen. [Isocyanide Insertion and Related Reactions. Coord. Chem. Rev. 8, 226–239 (1972); 47 Zitate]

[Rd 629 –H]

**Über die Bestimmung der effektiven Ladungen von Anionen mit der Positron-Methode** berichten G. M. Bartenev, A. Z. Varisov, V. I. Gol'danskii, E. P. Prokop'ev und A. D. Tsyganov. Die Vernichtung von Positronen durch die Elektronen einer Substanz wird gewöhnlich von der Ausstrahlung zweier  $\gamma$ -Quanten begleitet. Diese Erscheinung bietet zwei Möglichkeiten, die effektiven Ladungen von Anionen zu bestimmen: Durch Messung der Winkelverteilung der Vernichtungsstrahlung oder durch Messung der Lebensdauer der Positronen. Für ca. 100 Oxide und Salze werden die Meßwerte angegeben. [Determination of the Effective Charges of Anions in Media of the Ionic Type by the Positron Method. Russ. Chem. Rev. 41, 305–313 (1972); 67 Zitate]

[Rd 622 –Q]

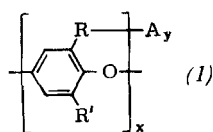
**Ungeradzahlige und neue essentielle Fettsäuren** bilden das Thema eines Artikels von H. Schlenk. Die Fettsäuren mit ungeradzahliger Kette sind, wenn auch in meist kleiner Konzentration, weit verbreitet. Ihr Stoffwechsel und damit ihr Charakter als essentielle Bausteine hängt weniger von der Anzahl der Kohlenstoffatome als vielmehr von der Art und Lage der Doppelbindungen ab. Die Biosynthese scheint statt Acetyl- das Homologe Propionyl-Coenzym A als Startsubstanz zu benutzen; auch die  $\alpha$ -Oxidation von Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen mit geradzahliger Kette kommt als Biosyntheseweg in Betracht. [Odd Numbered and New Essential Fatty Acids. Fed. Proc. 31, 1430–1435 (1972); 76 Zitate]

[Rd 642 –R]

## Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

**Eine Membran aus phenolischem Polyäther (1)**, der an sich bekannt ist, wird durch Auflösen des Polymeren in einem Gemisch, das aus zwei Lösungsmitteln für das Polymere mit verschiedenen Siedepunkten besteht, Auf-

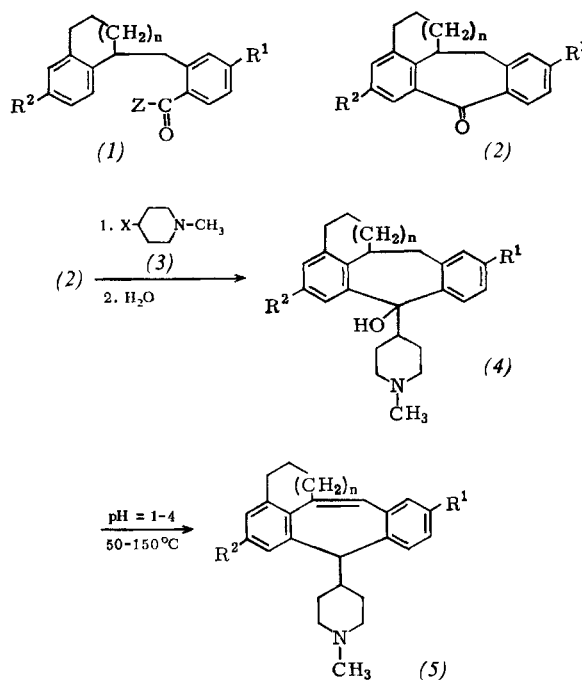


R = Phenyl; R' = Phenyl, Alkylphenyl, Biphenyl, Terphenyl, Naphthyl; A = Halogen; y = 0, 1, 2, 3, 4; x ist derart, daß die spez. Viskosität des Polymeren zwischen 0,3 und 1,5 (in Cyclohexanon bei 25 °C) beträgt.

gießen auf eine Trägerunterlage und Entfernen zumindestens eines Teiles des Lösungsmittels mit dem niedrigeren Siedepunkt hergestellt. Die so erhaltene Folie wird mit einer Koagulationsflüssigkeit behandelt und schließlich getrocknet. Sie besitzt eine porenfreie, 0,1 bis 10  $\mu$ m dicke Schicht und eine poröse, 30  $\mu$ m bis 1 mm dicke Schicht mit offenen Poren, wobei das Gesamtvolumen der Poren 20–80% des Gesamtvolumens der Membran ausmacht. Sie eignet sich vorteilhaft für die Fraktionierung von Gasgemischen, die Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid, Helium oder Methan enthalten, oder zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen durch Pervaporation. [DOS 2153 646; Rhône-Poulenc S.A., Paris]

[PR 64 –Ö]

**Piperidyl-pleiadene (5) und -pleiadeno (4)** sind krampflösend und können als Antikonvulsiva verwendet werden. Zur Herstellung werden die Säuren oder Säure-Derivate (1) einem Ringschluß zu den Ketonen (2) unterworfen (Mineralsäure oder Friedel-Crafts-Katalysator). Diese lassen sich mit Organometallverbindungen (3) zu den Alkoholen (4) umsetzen, aus denen unter Wasserabspaltung



Z = OH, Alkoxy (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>), Cl, Br, J; R<sup>1</sup> = H, F, Cl, CF<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> = H, F, Cl, CF<sub>3</sub>, Alkoxy (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>); n = 1, 2; X = Li, MgCl, MgBr

die Pleiaden-Derivate (5) entstehen. [DOS 2148 513; Sandoz AG, Basel]

[PR 91 –N]

**Einen neuen Isomerisierungskatalysator**, mit dem man nicht-konjugierte Alkenylalkoxybenzole (1) fast quantitativ in die konjugierten Verbindungen überführen kann, erhält man durch Erhitzen eines Gemisches aus Alkalimetall, Alkalimetallhydroxid und Aluminiumoxid, ggf. unter Schutzgas, auf Temperaturen über den Schmelzpunkt des Alkalimetalls (200–500 °C). Das Alkalimetall kann als Legierung, z.B. Na-K-Legierung, eingesetzt werden. Es können auch mehrere Hydroxide verwendet werden,