

Der Endpunkt kann nicht nur visuell bestimmt werden; jede physikalische Methode, die es gestattet, die beim Ablauf der Indikatorreaktion im System auftretende Veränderung zu erfassen, kann verwendet werden. So wurden katalytische Endpunkterkennungsmethoden durch Potentiometrie^[50], Biamperometrie, Photometrie^[51] und Thermometrie^[52, 53] beschrieben.

Das letztgenannte Verfahren erscheint besonders interessant, da nicht die geringe Wärmetönung der eigentlichen Titrationsreaktion (Katalysator + Inhibitor), sondern die sehr viel größere der erst nach Überschreiten des Endpunktes auftretenden Indikatorreaktion (A + B) zur Endpunkterkennung dient.

Eingegangen am 15. Dezember 1975 [A 100]

- [1] A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [2] H. B. Mark u. G. A. Rechnitz: Kinetics in Analytical Chemistry. Interscience, New York 1968.
- [3] K. B. Yatsimirskii: Kinetic Methods of Analysis. Pergamon Press, Oxford 1966.
- [4] H. Mottola, Crit. Rev. Anal. Chem. 4, 229 (1975).
- [5] A. M. Gary u. J. P. Schwing, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 3657.
- [6] H. V. Malmstadt, C. J. Delaney u. E. A. Cordos, Crit. Rev. Anal. Chem. 2, 559 (1972).
- [7] F. Feigl: Tüpfelanalyse. Akadem. Verlagsges., Frankfurt/M. 1960, Bd. 1, S. 22.
- [8] H. Weisz u. H. Ludwig, Anal. Chim. Acta 62, 125 (1972).
- [9] T. Tarumoto u. H. Freiser, Anal. Chem. 47, 180 (1975).
- [10] J. Heyrovsky, Nature 135, 870 (1935).
- [11] E. B. Sandell u. I. M. Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 56, 12426 (1934).
- [12] G. D. Christian, Anal. Lett. 4, 187 (1971).
- [13] I. I. Alekseeva u. Z. P. Davydova, Tr. Turkm. Politekh. Inst. 10, 60 (1971).
- [14] E. G. Bradfield u. J. F. Stickland, Analyst 100, 1186 (1975).
- [15] E. Kriss, Y. Savichenko u. K. B. Yatsimirskii, Zh. Anal. Khim. 24, 875 (1969).

- [16] V. E. Kalinina u. O. I. Boldyrev, Zh. Anal. Khim. 28, 720 (1973).
- [17] H. Müller u. M. Otto, Z. Chem. 14, 159 (1974).
- [18] A. E. Burgess u. J. M. Ottaway, Talanta 22, 401 (1975).
- [19] G. E. Batley, Talanta 18, 1225 (1971).
- [20] H. Weisz u. H. Ludwig, Anal. Chim. Acta 55, 303 (1971).
- [21] W. R. Seitz u. D. M. Hercules, Int. J. Environ. Anal. Chem. 2, 273 (1973).
- [22] J. Kraljic, Mikrochim. Acta 1960, 586.
- [23] S. Asperger u. I. Muratti, Anal. Chem. 26, 543 (1954).
- [24] D. W. Margerum u. R. K. Steinhaus, Anal. Chem. 37, 222 (1965).
- [25] H. V. Malmstadt u. H. L. Pardue, Anal. Chem. 33, 1040 (1961).
- [26] A. Townshend, Process Biochem. 1973 (Märzheft).
- [27] C. McGaughey u. E. Stowell, Anal. Chem. 36, 2344 (1964).
- [28] G. G. Guilbault: Enzymatic Methods of Analysis. Pergamon Press, Oxford 1970.
- [29] D. Meador et al., Talanta 15, 1477 (1968).
- [30] A. Townshend u. A. Vaughan, Anal. Chim. Acta 49, 366 (1970).
- [31] H. U. Bergmeyer: Methoden der enzymatischen Analyse. 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [32] J. Bogner, Mikrochim. Acta 1963, 397.
- [33] G. Suehla, Analyst 94, 513 (1969).
- [34] J. Bogner u. O. Jelinek, Mikrochim. Acta 1964, 1129.
- [35] H. Ludwig u. H. Weisz, Anal. Chim. Acta 72, 315 (1974).
- [36] S. Pantel u. H. Weisz, Anal. Chim. Acta 68, 311 (1974).
- [37] D. Klockow, H. Weisz u. K. Rothmaier, Z. Anal. Chem. 264, 385 (1973).
- [38] H. Weisz u. K. Rothmaier, Anal. Chim. Acta 75, 119 (1975).
- [39] H. V. Malmstadt u. E. H. Piepmeier, Anal. Chem. 37, 34 (1965).
- [40] H. Weisz, D. Klockow u. H. Ludwig, Talanta 16, 921 (1969).
- [41] S. Pantel u. H. Weisz, Anal. Chim. Acta 70, 391 (1974).
- [42] S. Pantel u. H. Weisz, Anal. Chim. Acta 74, 275 (1975).
- [43] R. G. Pearson u. L. H. Piette, J. Am. Chem. Soc. 76, 3087 (1954).
- [44] H. Weisz u. H. Ludwig, Anal. Chim. Acta 60, 385 (1972).
- [45] A. M. Wilson, Anal. Chem. 38, 1784 (1966).
- [46] K. G. Denbigh, Trans. Faraday Soc. 40, 352 (1944).
- [47] H. V. Malmstadt, E. A. Cordos u. C. J. Delaney, Anal. Chem. 44 (12), 26A, 79A (1972).
- [48] T. P. Hadjiioannou, Rev. Anal. Chem. 3 (1976), im Druck.
- [49] H. Weisz u. U. Muschelknecht, Z. Anal. Chem. 215, 17 (1966).
- [50] H. Weisz u. D. Klockow, Z. Anal. Chem. 232, 321 (1967).
- [51] H. Weisz u. S. Pantel, Anal. Chim. Acta 62, 361 (1972).
- [52] G. A. Vaughan u. J. J. Swithenbank, Analyst 90, 594 (1965).
- [53] H. Weisz, T. Kiss u. D. Klockow, Z. Anal. Chem. 247, 248 (1969).

ZUSCHRIFTEN

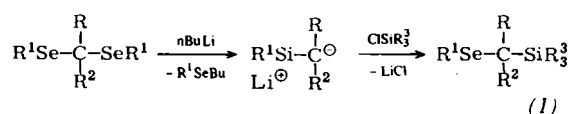
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Synthese von Olefinen aus α -Silyl-Carbanionen und Carbonylverbindungen^[1]

Von Willy Dumont und Alain Krief^[*]

Wir berichten über ein Verfahren zur Synthese von Olefinen aus monosubstituierten α -Silyl-Carbanionen (2) und Carbonylverbindungen. Diese Arbeit ist ein weiteres Beispiel^[2] für die Darstellung von Carbanionen durch Spaltung einer C—Se-Bindung mit *n*-Butyllithium. Die älteren Methoden zur Synthese von α -Silyl-Carbanionen^[3, 4] haben keinen großen Anwendungsbereich.

Wir fanden jetzt, daß die monosubstituierten Methyl-(α -silylmethyl)-selenide (1a) bis (1c)^[5] (Tabelle 1) sich unterhalb



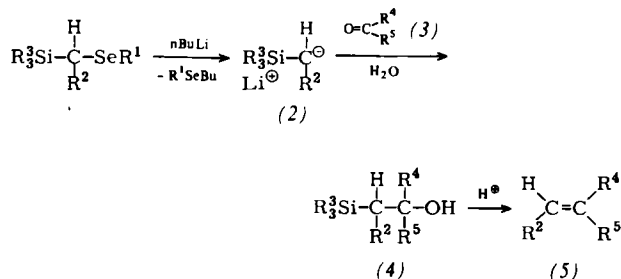
[*] Dr. W. Dumont und Prof. Dr. A. Krief
Département de Chimie, Facultés Universitaires de Namur
61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

Tabelle 1. Synthese von Methyl- und Phenyl-(α -silylmethyl)-seleniden (1).

	R	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%] [a]
(1a)	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	80
(1b)	H	CH ₃	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	91
(1c)	H	CH ₃	C ₆ H ₁₃	CH ₃	85
(1d)	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₃	CH ₃	51
(1e)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	91

[a] Ausbeute an gereinigten Verbindungen.

0°C durch *n*-Butyllithium spalten lassen (THF, 1 h, 0°C). Die erhaltenen Carbanionen (2) können mit den Carbonylverbindungen (3) zu β -Hydroxyalkylsilanen (4) umgesetzt^[6] und nach bekannten Verfahren^[7] in ausgezeichneten Ausbeuten in Olefine (5) übergeführt werden (Tabelle 2).



dungen (3) zu β -Hydroxyalkylsilanen (4) umgesetzt^[6] und nach bekannten Verfahren^[7] in ausgezeichneten Ausbeuten in Olefine (5) übergeführt werden (Tabelle 2).

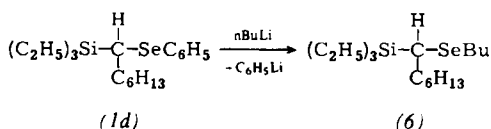
Auf die Bildung des Olefins (5f) in 40% Ausbeute aus Desoxybenzoin und dem Ethyl-1-(triethylsilyl)-Carbanion sei

Tabelle 2. Synthese von β -Hydroxyalkylsilanen (4) und Olefinen (5). R¹=CH₃.

	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. [%] [a]	
					(4)	(5)
a	C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	C ₆ H ₁₃	50	90 [b]
b	C ₆ H ₁₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	—	40 [c]
c	C ₆ H ₁₃	CH ₃	—(CH ₂) ₅ —	—	—	40 [c]
d	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₁₃	30	90 [b]
e	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	—(CH ₂) ₅ —	—	30	90 [b]
f	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	20 [d]	90 [b]
g	CH ₃	C ₂ H ₅	—(CH ₂) ₂ —CH(<i>t</i> -Bu)—(CH ₂) ₂ —	—	—	40 [c]
h	CH ₃	C ₂ H ₅	H	C ₁₀ H ₂₁	—	45 [c]

[a] Ausbeute an gereinigten Verbindungen. [b] Bezogen auf (4). [c] Bezogen auf (3). [d] Vgl. [6].

besonders hingewiesen^[6]; aus Desoxybenzoin und Ethylidientriphenylphosphoran entsteht es nur in 10% Ausbeute.



Beim Phenylselenid-Derivat (1d) wird ausschließlich die Phenyl-Se-Bindung gespalten; es entsteht Butyl-(α -silyl)-selenid (6) in 60% Ausbeute. (Phenyllithium läßt sich mit zugeetzten Carbonylverbindungen abfangen.)

Das hochsubstituierte Methyl-(α -silylmethyl)-selenid (1e) ist schwieriger mit *n*-Butyllithium umzusetzen (THF, 3 h, 20°C); zwar bildet sich etwas Butyl-methyl-selenid, doch konnte kein Carbanion vom Typ (2) (mit CH₃ statt H) nachgewiesen werden.

Eingegangen am 28. November 1975 [Z 367]

CAS-Registry-Nummern:

n-Butyllithium: 109-72-8 / (1a): 58312-85-9 / (1b): 58312-86-0 / (1c): 58312-87-1 / (1d): 58312-88-2 / (1e): 58312-99-5 / (2a): 58312-89-3 / (2b): 58312-90-6 / (2c): 58312-91-7 /

(3a): 111-71-7 / (3b): 96-22-0 / (3c): 108-94-1 / (3f): 451-40-1 / (3g): 98-53-3 / (3h): 112-44-7 / (4a): 58312-92-8 / (4d): 58312-93-9 / (4e): 58312-94-0 / (4f): 58312-95-1 / (5a): 10374-74-0 / (5b): 58312-96-2 / (5c): 58312-97-3 / (5f): 5551-45-1 / (5g): 14033-64-8 / (5h): 19150-20-0 / (6): 58312-98-4.

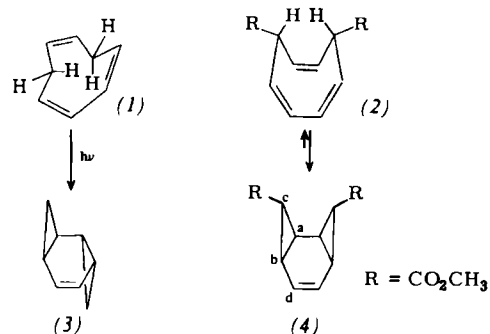
- [1] Teile dieser Arbeit wurden auf dem 25. IUPAC-Kongreß in Jerusalem, Juli 1975, vorgetragen.
- [2] W. Dumont, P. Bayet u. A. Krief, *Angew. Chem.* 86, 857 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 804 (1974); D. Seebach u. A. K. Beck, *Angew. Chem.* 86, 859 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 806 (1974); zit. Lit.: A. Anciaux, A. Eman, W. Dumont u. A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1617; D. Van Ende, W. Dumont u. A. Krief, *Angew. Chem.* 87, 709 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 700 (1975); zit. Lit.
- [3] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* 33, 780 (1968); A. G. Brook, J. M. Duff u. D. G. Anderson, *Can. J. Chem.* 48, 561 (1970).
- [4] T. H. Chan u. E. Chang, *J. Org. Chem.* 39, 3264 (1974); G. R. Buell, R. Corriu, C. Guerin u. L. Spialter, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7224 (1970); L. F. Cason u. H. G. Brooks, *ibid.* 74, 4582 (1952); *J. Org. Chem.* 19, 1278 (1954).
- [5] A. Anciaux, A. Eman, W. Dumont, D. Van Ende u. A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1613.
- [6] Die Ausbeute an (4) wird stark erhöht, wenn man die Carbonylverbindung (3) bei -78°C zum Carbanion (2) gibt [bei (4f) auf 45%].
- [7] P. F. Hudrik u. D. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1464 (1975).

syn-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en-3,8-dicarbonsäure-ester^[**]

Von Gerd Kaupp und Klaus Rösch^[*]

Die Photolyse von 1,3,6-Cyclooctatrien führt über eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zum *anti*-Bishomobenzol

(3)^[1], 5,8-*cis*-disubstituierte 1,3,6-Cyclooctatriene sollten hingegen die Synthese von *syn*-Bishomobenzolen (4) ermög-



[*] Doz. Dr. G. Kaupp und K. Rösch
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, 7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der BASF AG, Ludwigshafen, danken wir für Cyclooctatetraen, Dr. H. Fritz (Ciba-Geigy AG, Basel) für ¹³C-NMR-Spektren.