

[7] Da es uns noch nicht gelungen ist, Germinderivate der Struktur (4), $X = \text{Ge}$, zu synthetisieren, können wir die Struktur der $[\text{M}-\text{R}]^+$ -Ionen aus (1d), (1e) und (1f) zur Zeit nicht direkt beweisen, sondern nur aus dem übereinstimmenden Reaktionsverhalten von Germyl- und Silyl-ether (siehe Tabelle 1) auf eine analoge Struktur schließen. Die Tatsache, daß die Ionenausbeutekurven für die $[\text{M}-\text{R}]^+$ -Ionen aus (1a) bis (1f) eine relativ geringe Steigung besitzen (was für Umlagerungen typisch ist, vgl. [6a, 6c]), schließt eine einfache α -Spaltung der O—C-Bindung aus, bei der das freigesetzte Oxonium-Ion durch Hyperkonjugation der C-Metall-Bindung stabilisiert wird.

[8] Zur Definition siehe: M. T. Reetz, Tetrahedron 29, 2189 (1973).

[9] M. T. Reetz u. M. Kliment, Tetrahedron Lett. 1975, 797.

[10] M. T. Reetz, unveröffentlichte Ergebnisse.

Chemische Wellen im System 2,4-Pentandion/Kaliumbromat

Von Wolfgang Jessen, Heinrich G. Busse und Bent H. Havsteen^[*]

Eine homogene Lösung, in der sich eine chemische Reaktion abspielt, bleibt gewöhnlich monodispers. Wir berichten hier über eine Ausnahme^[1].

Bei 10°C gibt man nacheinander in den Deckel einer Petrischale (90 mm Durchmesser): 7.5 ml 2.0 M H_2SO_4 , 3.75 ml 0.3 M KBrO_3 , 3.75 ml H_2O und 81.4 mg $\text{Tris}(2,4\text{-pentandionato})\text{mangan(III)}$. Nach dem Mischen wird der Boden der Petrischale in die Lösung gesetzt. Abstandhalter aus Glas sorgen dafür, daß sich zwischen den beiden Glasflächen eine Flüssigkeitsschicht von 2 mm Dicke befindet.

In der zunächst homogenen, bei Raumtemperatur gehaltenen Lösung erscheint nach etwa 10 min plötzlich ein winziger gelber Fleck („Schrittmacher“), der sich ständig kreisförmig erweitert, während der Rest der Lösung farblos bleibt. Nachdem ein Durchmesser von etwa 10 mm erreicht ist, entfärbt sich die Lösung vom Zentrum des Kreises her, während die Peripherie des Ringes fortfährt zu wachsen. Nach einer kurzen Ruhepause bildet sich im Zentrum des Ringes erneut ein gelber Fleck, aus dem abermals ein durch die Lösung wandernder Ring entsteht. Statt eines Systems konzentrischer Ringe kann sich auch eine Spirale bilden, oder die Ringbildung kann an mehreren Stellen der Lösung einsetzen, so daß ein Muster der in Abbildung 1 gezeigten Art entsteht. Die Abbildung gibt den Zustand einer Lösung 20 min nach dem Zumischen des 2,4-Pentandions (seines Mn^{III} -Komplexes) wieder. Etwa 40 min später waren die Muster verschwunden, und die Lösung war wieder monodispers. Während der ganzen

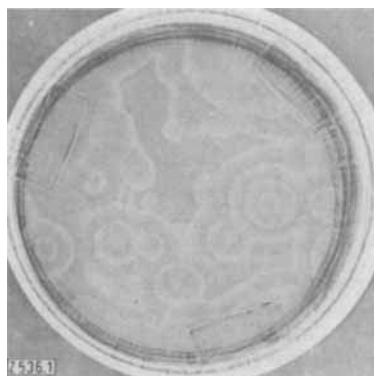


Abb. 1. Momentaufnahme eines oszillierenden chemischen Systems, das in Raum und Zeit veränderliche Muster bildet. Die Lösung (Einzelheiten siehe Text) befindet sich in einer Petrischale, die auf lichtempfindlichem Papier (Agfa Brovira BH 111) steht. Zwischen die Lichtquelle (normale 100 W-Glühlampe) und die Petrischale wurde ein Cobaltglas gebracht, um die Kontraste zu steigern.

[*] W. Jessen, H. G. Busse und Prof. B. H. Havsteen
Biochemisches Institut im Fachbereich Medizin der Universität
Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel

Zeit blieb die Lösung klar, nur gegen Ende der Reaktion trat eine leichte Trübung auf, aber es bildete sich kein Niederschlag.

Gegenüber ähnlichen bekannten Systemen^[1] bietet das hier beschriebene System den Vorteil, daß es weder einen Niederschlag bildet noch ein Gas entwickelt und sich infolgedessen auch im geschlossenen Gefäß handhaben läßt. Wir glauben, daß es sich als Modell für die experimentelle und theoretische Untersuchung chemischer Oszillationen in Raum und Zeit eignet. Gegenwärtig ist allerdings über den Reaktionsverlauf noch zu wenig bekannt, als daß sich die beobachteten Erscheinungen erklären ließen.

Eingegangen am 22. Januar,
in gekürzter Form am 10. August 1976 [Z 536]

CAS-Registry-Nummern:

KBrO_3 : 7758-01-2 / $\text{Tris}(2,4\text{-pentandionato})\text{mangan(III)}$: 14284-89-0.

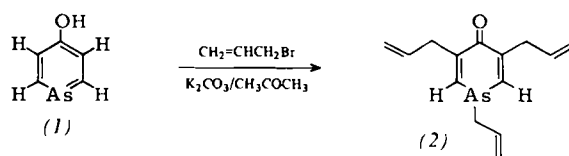
[1] Vgl. A. T. Winfree, Sci. Am., Juni 1974, S. 82.

Allylierung von 4-Hydroxyarsenin – Arsen-Kohlenstoff-Hetero-Cope-Umlagerung

Von Gottfried Märkl und Jang B. Rampal^[*]

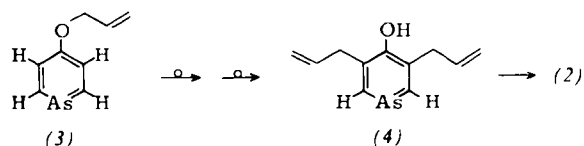
Professor Leopold Horner zum 65. Geburtstag gewidmet

Das kürzlich von uns beschriebene 4-Hydroxyarsenin (1) (Arsaphenol)^[1] ist das erste einfache heterocyclische Phenol, das nur in der Hydroxyform vorliegt. Bei seiner Umsetzung mit Allylbromid in siedendem Aceton (12 h in Gegenwart von K_2CO_3) entsprechend der allgemeinen Synthese von Allylphenylethern^[2] erhält man 1,3,5-Triallyl-1-arsacyclohexa-2,5-dien-4-on (2) als einziges Produkt.



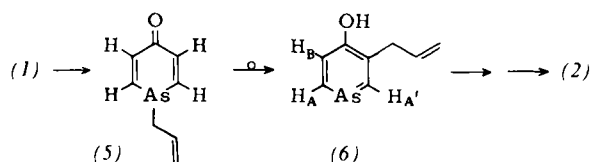
Für die Bildung von (2) gibt es drei Möglichkeiten:

(a) Bildung des Allyl ethers (3), anschließend Claisenscher *ortho*-Allyletherumlagerung und Wiederholung dieser Reaktionsfolge führt zum 3,5-Diallyl-4-hydroxyarsenin (4). Daran kann (2) nach erneuter Allyletherbildung durch *para*-Claisen-Umlagerung oder durch direkte Allylierung am Arsen entstehen.



(b) Direkte C-Allylierung in 2,5-Stellung und abschließende Allylierung am Arsen.

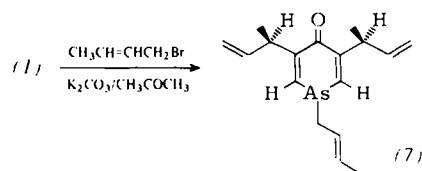
(c) Allylierung am Arsen zu (5), $[3s,3s]$ -sigmatrope Verschiebung des Allylrestes in die 3- oder 5-Stellung als Hetero-



[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dr. J. B. Rampal
Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Cope-Umlagerung zu (6) und Wiederholung dieser Reaktionsfolge.

Möglichkeit (b) läßt sich ausschließen: Crotylbromid reagiert mit (1) zu (7), in dem die Crotylreste in 3- und 5-Stellung eine Inversion erfahren haben. Diese Inversion ist nur möglich



durch *ortho*-Claisen-Umlagerung entsprechend (3) → (4) oder durch Hetero-Cope-Umlagerung entsprechend (5) → (6).

Möglichkeit (a) ist wenig wahrscheinlich, da die nicht katalysierte Allyletherumlagerung der Phenole^[3] und der 2- oder 4-Hydroxypyridine^[4] nach Claisen drastischere Bedingungen (150 bis 250°C) erfordert als die Bildung von (2) und (4).

Auch bei der Umsetzung von (1) mit Allylbromid in Aceton bei 25°C (24 h in Gegenwart von K₂CO₃) entsteht nur (2). Die Bildung von (3) ist nicht zu beobachten. Änderungen des Solvens (von protonisch bis dipolar-aprotonisch), des Allylhalogenids oder der Base sind ohne Einfluß.

Nach 4 h Reaktionszeit bei 25°C liegt ein Gemisch von (2), (5) und 1,3-Diallyl-1-arsacyclohexa-2,5-dien-4-on (8) vor, das ¹H-NMR- und massenspektroskopisch (*m/e* = 196; 236; 276) analysiert wurde.

Nach nur 1 h Reaktionszeit bei 25°C ist (5) das Hauptprodukt. Seine Reindarstellung gelang nicht. Es lagert sich bereits bei 0 bis 5°C in wenigen Stunden quantitativ zu (6) um.

Da (5), (6) und (8) unter den gleichen Bedingungen in (2) übergeführt werden können wie (1), sind diese Verbindungen Zwischenstufen der Reaktion (1) → (2). Die Bildung von (2) ist also das Ergebnis von zwei außerordentlich leicht verlaufenden Hetero-Cope-Umlagerungen, d.h. von [3s,3s]-Verschiebungen der Allylreste in (5) und (8) vom Arsen zu C-3

Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen (2), (5), (6) und (7).

(2): Ausb. 30 %; schwach gelbes Öl nach Chromatographie an SiO ₂ , Benzol: K _p = 115°C/0.01 Torr. – ¹ H-NMR (CDCl ₃): Ring-H: δ = 7.35 ppm (s); As–CH ₂ : 2.66 ppm, 2 H (d); =C–CH ₂ : 3.33 ppm, 4 H (d); Vinyl-H: 4.70–6.25 ppm, 9 H (m). – IR (Film): ν _{C=O} = 1615 cm ⁻¹ . – UV (Ethanol): λ _{max} = 316 nm (ε = 6000); 234 nm, Schulter (ε = 7200). – MS (CH ₅ , 70 eV): M ⁺ [C ₁₄ H ₁₁ AsO ₂] <i>m/e</i> = 276 (rel. Int. 27 %); [M–C ₃ H ₅] ⁺ 235 (74 %); [235–C ₃ H ₅] ⁺ 193 (100 %).
(5): ¹ H-NMR (CDCl ₃): Ring-H: AB-Spektrum, J _{AB} = 12 Hz; H _A : 7.66 ppm; H _B : 6.86 ppm; As–CH ₂ : 2.66 ppm, J _{H-H} = 7 Hz; Vinyl-H: 4.70–6.10 ppm, 3 H (m).
(6): farbloses Öl, K _p = 85°C/0.01 Torr. – ¹ H-NMR (CDCl ₃): H _A : δ = 9.60 ppm (s); H _A H _B : AB-Spektrum, J _{H-H} = 11 Hz; H _A : 9.36 ppm; H _B : 7.53 ppm; Vinyl-H: 4.90–6.20 ppm; As–CH ₂ : 3.66 ppm (d), J _{H-H} = 6 Hz. – MS: M ⁺ [C ₁₄ H ₉ AsO] <i>m/e</i> = 196 (57 %); [196–C ₃ H ₅] ⁺ 156 (100 %); [156–CO] ⁺ 128 (26 %).
(7): Ausb. 27 %; schwach gelbes Öl nach Chromatographie an SiO ₂ , Benzol: K _p = 120°C/0.01 Torr. – ¹ H-NMR (CDCl ₃): Ring-H: δ = 7.16 ppm (s); >CH–CH ₂ : 2-Dubletts bei 1.03 und 1.10 ppm, 6 H; J _{H-H} = 7 Hz; >C–H: 2 Quartetts bei 3.80, 3.90 ppm, 2 H; J _{H-H} = 7 Hz; =CH–CH ₂ : 1.53 ppm, 3 H; J _{H-H} = 4 Hz; As–CH ₂ : 2.43 ppm, 2 H; J _{H-H} = 6 Hz; Vinyl-H: 4.70–6.20 ppm, 8 H (m). – IR (Film): ν _{C=O} = 1620 cm ⁻¹ . – UV (Ethanol): λ _{max} = 326 nm (ε = 4500); 232 nm, Schulter (ε = 6700). – MS: M ⁺ [C ₁₇ H ₂₃ AsO] <i>m/e</i> = 318 (21 %); [M–C ₄ H ₉] ⁺ 264 (99 %); [M–C ₄ H ₇] ⁺ 263 (100 %); [263–C ₄ H ₉] ⁺ 209 (26 %); [263–C ₄ H ₇] ⁺ 207 (39 %).

und C-5, und abschließender As-Allylierung von (4). Treibende Kraft dieser Umlagerungen dürfte die Aromatisierung der Arsacyclohexadienon-Zwischenstufen sein. Die Umlagerungsprodukte unterliegen dann wieder der As-Allylierung.

Eingegangen am 4. August 1976,
in gekürzter Form am 31. August 1976 [Z 548]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 56598-57-3 (2): 60479-91-6 (3): 60479-92-7
(4): 60479-93-8 (5): 60479-94-9 (6): 60479-95-0
(7): 60479-96-1 CH₃CH=CHCH₂Br: 106-95-6
CH₃CH=CHCH₂Br: 4784-77-4.

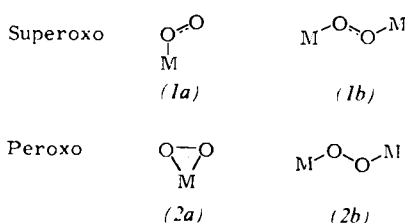
- [1] G. Märkl, H. Baier u. S. Heinrich, Angew. Chem. 87, 743 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 710 (1975).
- [2] L. Claisen u. O. Eisleb, Justus Liebigs Ann. Chem. 401, 21 (1913), S. 79.
- [3] S. J. Rhoads u. N. R. Rauling, Org. React. 22, 1 (1975).
- [4] F. J. Dinan u. H. Tieckelmann, J. Org. Chem. 29, 892 (1964); R. B. Moffett, ibid. 28, 2885 (1963); Y. Makisumi, Chem. Pharm. Bull. 12, 789 (1964).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Gemeinsamkeiten von Disauerstoff-Metall-Komplexen, die kovalente Bindungen enthalten, stellt L. Vaska in einer Übersicht heraus. Die wichtigsten Typen sind Superoxo-[(1a), (1b)] und Peroxo-Verbindungen [(2a), (2b)] (vereinfacht gezeichnet).



net). Nahezu alle Übergangsmetalle bilden Disauerstoff-Komplexe; die formalen Oxidationsstufen der Metalle reichen von 2 bis 6. Die meisten Komplexe gehören dem Typ (2a) an. [Dioxygen-Metall Complexes: Toward a Unified View. Acc. Chem. Res. 9, 175–183 (1976); 64 Zitate]

[Rd 887 –L]

Der Zusammenhang zwischen Arginin, Glutaminsäure und Prolin in Stoffwechsel und Ernährung bildet das Thema eines Aufsatzes von R. E. Austic. Das Hühnchen kann nur einen Teil seines Prolinbedarfs selbst herstellen; Prolin ist demnach zum Teil essentiell. Obwohl Arginin, Glutaminsäure und auch Ornithin im Prinzip in Prolin umgewandelt werden können, reichen diese Quellen für den Eigenbedarf nicht aus. Es bleibt daher zu untersuchen, welche enzymatischen Reaktionen auf dem Weg von den genannten Aminosäuren zum Prolin den Engpaß bilden. [Nutritional and Metabolic Interrelationships of Arginine, Glutamic Acid and Proline in the Chicken. Fed. Proc. 35, 1914–1916 (1976); 46 Zitate]

[Rd 892 –R]