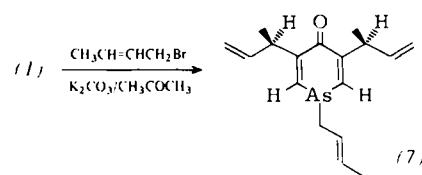


Cope-Umlagerung zu (6) und Wiederholung dieser Reaktionsfolge.

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-aprotisch), 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: Kp = 115 °C 0.01 Torr. - ¹ H-NMR (CDCl ₃): Ring-H: δ = 7.35 ppm (s); As—CH ₂ : 2.66 ppm, 2H (d); =C—CH ₂ : 3.33 ppm, 4H (d); Vinyl-H: 4.70–6.25 ppm, 9H (m). - IR (Film): ν _{C=O} = 1615 cm ⁻¹ . - UV (Ethanol): λ _{max} = 316 nm (ε = 6000); 234 nm, Schutler (ε = 7200). - MS (CH ₅ , 70 eV): M ⁺ [C ₁₄ H ₁₇ AsO ₂] m/e = 276 (rel. Int. 27 %); [M—C ₄ H ₈] ⁺ 235 (74 %); [235—C ₃ H ₆] ⁺ 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 _{HH} = 7 Hz; Vinyl-H: 4.70–6.10 ppm, 3H (m).
(6): farbloses Öl, Kp = 85 °C 0.01 Torr. - ¹ H-NMR (CDCl ₃): H _A : δ = 9.60 ppm (s); H _A H _B : AB-Spektrum, J _{HH} = 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 _{HH} = 6 Hz. - MS: M ⁺ [C ₈ H ₉ AsO] m/e = 196 (57 %); [196—C ₃ H ₄] ⁺ 156 (100 %); [156—CO] ⁺ 128 (26 %).
(7): Ausb. 27 %; schwach gelbes Öl nach Chromatographie an SiO ₂ . Benzol: Kp = 120 °C 0.01 Torr. - ¹ H-NMR (CDCl ₃): Ring-H: δ = 7.16 ppm (s); >CH—CH ₃ : 2-Dubletts bei 1.03 und 1.10 ppm, 6H; J _{HH} = 7 Hz; >C—H: 2 Quartetts bei 3.80, 3.90 ppm, 2H; J _{HH} = 7 Hz; =CH—CH ₃ : 1.53 ppm, 3H; J _{HH} = 4 Hz; As—CH ₂ : 2.43 ppm, 2H; J _{HH} = 6 Hz; Vinyl-H: 4.70–6.20 ppm, 9H (m). - IR (Film): ν _{C=O} = 1620 cm ⁻¹ . - UV (Ethanol): λ _{max} = 326 nm (ε = 4500); 232 nm, Schutler (ε = 6700). - MS: M ⁺ [C ₁₄ H ₂₁ AsO] m/e = 318 (21 %); [M—C ₄ H ₈] ⁺ 264 (99 %); [M—C ₄ H ₇] ⁺ 263 (100 %); [263—C ₃ H ₆] ⁺ 209 (26 %); [263—C ₄ H ₈] ⁺ 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 CH₂=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).

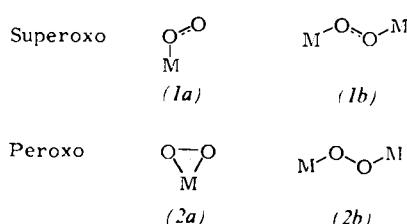
[4] F. J. Dinan u. H. Tieckelmann, J. Org. Chem. 29, 892 (1964); R. B. Moffett, ibid. 28, 2885 (1963); Y. Makisumi, Chem. Pharm. Bull. 12, 789 (1964).

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. Austin. 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]

Mit σ -gebundenen organischen Derivaten von f-Elementen befassen sich M. Tsutsui, N. Ely und R. Dubois. Die meisten Organoactinoid-Komplexe mit σ - und π -Liganden gehören dem Typ Cp_3U-R an ($Cp=\eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$, $R=\text{Alkyl}$, Aryl , Alkinyl); ein Beispiel ist $Cp_3U-C\equiv C-C_6H_5$. Die Cp_3U -Gruppierung kann auch als Substituent in ein Ferrocen-Molekül eintreten. Bei Organolanthanoid-Komplexen findet man neben dem Typ Cp_2Ln-R auch den Typ $CpLnR_2$, z. B. $CpHo(C\equiv C-C_6H_5)_2$. – Ob sich die f-Orbitale an den kovalenten Bindungen beteiligen, ist noch nicht endgültig geklärt. Die katalytische Wirkung der Komplexe Cp_3U-R ($R=\text{Methyl}$, Phenyl , Benzyl) bei der Oligomerisation von Olefinen ist dagegen erwiesen. [σ -Bonded Organic Derivatives of f Elements. Acc. Chem. Res. 9, 217–222 (1976); 58 Zitate]

[Rd 896 -L]

Über die Wechselwirkung zwischen den Untereinheiten der Transcarboxylase berichtet H. G. Wood. Dieses biotinhaltige Enzym kommt in Propionsäurebakterien vor, wo es die Transcarboxylierung von Methylmalonyl-Coenzym A auf Pyruvat zu Propionyl-Coenzym A und Oxalacetat katalysiert. Im Gegensatz zu den Umsetzungen anderer Biotin-Enzyme nimmt freie Kohlensäure an der Reaktion nicht teil. Das Enzym besteht aus mehreren Untereinheiten. Eine zentrale Untereinheit trägt mehrere (nach neuesten Befunden sechs) periphere Untereinheiten, die über einen dritten, sehr flexiblen Typ miteinander verkittet sind. Die Untereinheiten lassen sich weiter dissoziieren und z.T. rekombinieren. Man kann den Bausteinen katalytische Teilschritte zuordnen. [Subunit-Subunit Interactions of Transcarboxylase. Fed. Proc. 35, 1899–1907 (1976); 11 Zitate]

[Rd 893 -R]

NEUE BÜCHER

Lehrprogramm Atombau und Periodensystem (taschentext 47).

Von Christa Braig. Verlag Chemie/Physik Verlag, Weinheim 1976. 1. Aufl., X, 146 S., 40 Abb., 2 Ausklapptaf., Broschur DM 12.80.

Immer wieder wird beklagt, daß die chemischen Kenntnisse von Studienanfängern der naturwissenschaftlichen Fächer sehr unterschiedlich sind. Der vorliegende „taschentext“ soll insbesondere schulisch benachteiligte Studienanfänger in die Lage versetzen, sich in kurzem Selbststudium mit Hilfe von zwei Lehrprogrammen mit dem Atombau und dem Periodensystem bekannt zu machen.

Das Lehrprogramm Atombau enthält die drei Kapitel: Elementarteilchen im Atom, Atomkern und Elektronenhülle. Das Lehrprogramm Periodensystem umfaßt die Abschnitte: Begriffsbestimmungen, Aufbau des Periodensystems und Periodizität einiger Eigenschaften von Hauptgruppelementen.

Der „taschentext“ gefällt wegen der Klarheit, mit welcher der Lehrstoff dargestellt ist, und wegen der großen Sorgfalt, die auf die Vermeidung von Druckfehlern verwendet wurde. Das Buch erscheint für den angesprochenen Personenkreis sehr geeignet.

Die grundsätzlichen Bemerkungen zum Modellbegriff (S. 2) sind für Studienanfänger besonders hilfreich. Daß die Masse des Protons mit sämtlichen Nullen angegeben wird (S. 5), erscheint nach eigenen Erfahrungen durchaus nicht überflüssig. Beim Stichwort Hundsche Regel (S. 61) könnte man erwähnen, daß es sich um *eine* der Hundschen Regeln handelt.

Zu begrüßen ist, daß weitere Titel mit ähnlicher Zielsetzung erscheinen sollen.

Hartmut Plautz [NB 346]

Principles of Food Science. Part 1: Food Chemistry. Herausgegeben von O. R. Fennema. Marcel Dekker Inc., New York–Basel 1976. 1. Aufl., XI, 792 S., geb. sfr. 170.—.

Der interdisziplinäre Charakter der Lebensmittelwissenschaft spiegelt sich im Aufbau dieses Werkes, dessen drei Teile der Chemie, Mikrobiologie und Technologie der Lebensmittel gewidmet sind. Der vorliegende 1. Band soll einen Überblick über Aufbau und Zusammensetzung der Lebensmittel, ihre Eigenschaften und chemischen Veränderungen geben; er ist für fortgeschrittene Studierende und Fachleute angren-

zender Gebiete gedacht, die bereits gute Grundkenntnisse in organischer Chemie und Biochemie besitzen. Behandelt werden zuerst die Hauptbestandteile der Lebensmittel wie Wasser und Eis, Kohlenhydrate, Lipide und Proteine, dann die in geringeren Konzentrationen vorkommenden Substanzen wie Enzyme, Vitamine und Mineralstoffe, Farb- und Aromastoffe sowie weitere erwünschte oder unerwünschte Inhalts- oder Zusatzstoffe. Die folgenden Abschnitte orientieren sich an der Struktur der Lebensmittel und beschreiben Aufbau und Eigenschaften von Muskelgewebe und pflanzlichem Gewebe, von Dispersionen und von flüssigen Lebensmitteln wie Milch und Eiern. Alle Kapitel sind durch zahlreiche weiterführende Literaturhinweise auf neuere Arbeiten ergänzt.

Die 19 Autoren der einzelnen Abschnitte haben sich sehr konsequent bemüht, die maßgeblichen strukturellen und chemischen Eigenschaften der Lebensmittel herauszuarbeiten und die Zusammenhänge zwischen den chemischen Reaktionen und dem Verhalten der Lebensmittel bei der Lagerung oder der Verarbeitung sichtbar zu machen. Andere Gesichtspunkte wie Fragen der Analytik, der biosynthetischen Zusammenhänge zwischen den Inhaltsstoffen oder der Besonderheiten einzelner Lebensmittel traten dabei weitgehend zurück. Wenn auch die Gewichte an manchen Stellen etwas ungleich verteilt erscheinen und auf viele interessante Details verzichtet werden mußte, so gibt das Werk doch einen wertvollen und recht umfassenden Eindruck vom Arbeitsgebiet und den wissenschaftlichen Grundlagen der Lebensmittelchemie auf deren neuestem Wissenstand.

Hans-Peter Thier [NB 341]

Einführung in die Physikalische Chemie. Von H. Labhart. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York 1975. 1. Aufl. Teil 1: Chemische Thermodynamik. XII, 167 S., 38 Abb., geh. DM 16.—; Teil 2: Kinetik. X, 105 S., 23 Abb., geh. DM 13.60; Teil 3: Molekülstatistik. XI, 126 S., 19 Abb., geh. DM 14.—; Teil 4: Molekülbau. X, 171 S., 45 Abb., geh. DM 16.—; Teil 5: Molekülspektroskopie. X, 138 S., 52 Abb., geh. DM 14.—.

Die nach Vorlesungen des Autors vor Chemiestudenten des 3. bis 6. Semesters in Zürich entstandene „Einführung in die Physikalische Chemie“ ist so konzipiert, daß der Zugang