

Zuerst bildet sich aus dem Phenolrot der gelbe Monomethyläther, dann der farblose Dimethyläther in der Sultonform. In Dioxan gelöstes Sulton wird auf der Dünnschicht-Platte an die Lösungsmittelfront getragen. Bei pH = 1,7 bildet sich daraus beim Trocknen der entwickelten Platte das rosa Kation. Oberhalb pH = 2 lagert das Sulton beim Trocknen des Startfleckes Wasser an unter Bildung des Dimethyläthers der Carbinolform, ein Teil hydrolysiert zum Monomethyläther. Bringt man das Sulton jedoch in methanolischer Lösung auf, so bildet sich oberhalb pH = 8 unter Anlagerung von Methanol an das Sulton des Dimethyläthers außerdem der Trimethyläther der Carbinolform.

Phenolrot reagiert mit höheren Alkoholen weitgehend ähnlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich mit steigender Kettenlänge erheblich. Der Dimethyläther des Phenolrots lagert Alkohole jedoch sofort an. Diese Reaktion kann wegen der verschiedenen R_f-Werte der gebildeten gemischten Trialkyläther zur Identifizierung von Alkoholen vorgeschlagen werden. Auch mit Ammoniak und mit primären und sekundären Aminen reagiert der Dimethyläther momentan.

Alkoholische Lösungen von Chlorphenolrot, Bromphenolrot und Thymolblau bilden ebenfalls leicht Äther. Lösungen von Bromphenolblau und Bromkresolgrün sind dagegen haltbar.

18

Säurekatalysierte Umlagerungen von N-Halogenguanidinen

A. Heesing, H. Schulze und U. Wernicke, Münster

Die thermische Stabilität der alkylierten N-Chlorguanidine hängt stark von der Stellung der Alkylgruppen ab. Symmetrisch disubstituierte Guanidine geben die stabilsten N-Halogen-Derivate. Eine Erklärung wird durch die große Zahl der möglichen Isomeren und Tautomeren erschwert.

Arylguanidine lassen sich nur dann in N-Halogen-Verbindungen überführen, wenn die Oxydation zu chinoiden, intensiv farbigen Nebenprodukten durch Substitution verhindert wird. Bei arylierten Amiden, Harnstoffen und Amidinen tritt diese Oxydation nicht auf.

Bei der thermischen Zersetzung der N-Halogenguanidine bildet sich weitgehend das Guanidin zurück; daneben werden Alkyl- und Aralkyl-Seitenketten als Aldehyde oder Säuren abgespalten. Chlorierungen im Sinne einer thermisch induzierten Orton-Umlagerung [1] spielen keine Rolle.

Aralkylierte N-Chlorguanidine lagern sich in konz. Schwefelsäure fast momentan zu kernchlorierten Produkten um. Abfangversuche beweisen den intermolekularen Charakter der Umlagerung. Die hohe Geschwindigkeit und das große o/p-Verhältnis zeigen, daß die Reaktion über Cl⁺ (oder das protonierte N-Chlorguanidin) verläuft. Die Reaktion entspricht somit nur formal der Orton-Umlagerung.

Dasselbe Isomerenverhältnis (o:m:p = 7:~0:3) wird auch bei Chlorierungen der Aralkyl-guanidine mit anderen N-Chlorverbindungen (N-Chlor-succinimid, -phthalimid und -acetamid) in konz. Schwefelsäure erhalten. Die durch ein oder zwei CH₂-Gruppen vom Phenylrest getrennte Guanidinium-Gruppe hat somit trotz ihrer Ladung keinen dirigierenden Einfluß auf die Substitution. Aber auch beim N-Phenyl-N-methylguanidin entsteht – bei der Umlagerung seiner N'-Chlor-Verbindung wie bei der Chlorierung mit dem sehr aktiven N-Chlor-N'-n-butyl-guanidin – kaum meta-Derivat (o:m:p = 1:1:4). Die Reaktionen verlaufen deutlich langsamer. Der kleine o-Anteil ist auf die Abstoßung des angreifenden Kations durch die Ladung der Guanidinium-Gruppe zurückzuführen. Die im Gegensatz zu allen anderen bisher untersuchten positiv geladenen Erstsubstituenten [2]

[1] E. D. Hughes u. C. K. Ingold, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) 6, 35 (1952).

[2] J. H. Ridd u. J. H. P. Utley, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 24.

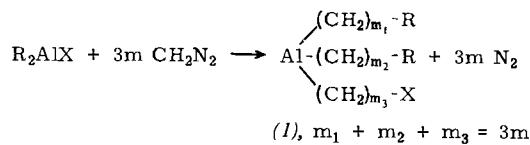
auffallend geringe m-dirigierende Wirkung läßt sich durch die Mesomerie zwischen Phenyl- und Guanidin-Gruppe erklären, durch die der Phenylrest in o- und p-Stellung negativiert wird.

19

Reaktionen von Organoalanen mit Diazomethan

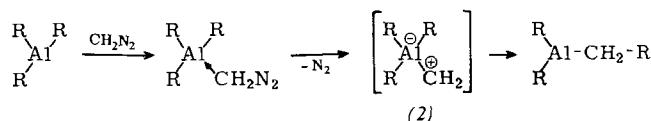
H. Hoberg, Mülheim (Ruhr)

Bei der Einwirkung von CH₂N₂ bei Raumtemperatur auf Organoalane, R₂AlX (X = R, H, Halogen oder OR), entwickelt sich N₂. Rasch verlaufen die Reaktionen, wenn X = Cl, Br oder I ist, wobei sich die entsprechenden Halogenmethylanane R₂Al-CH₂X bilden [1]. Mit X = H oder R entstehen sofort die „Aufbauprodukte“ [1].

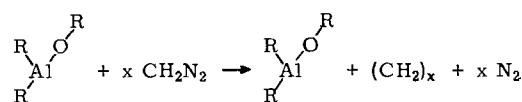


Alane vom Typ al-H sind gegenüber Diazomethan reaktionsfähiger als al-R, während al-CH₃ weniger gut reagiert als al-CH₂-R. Das stimmt mit den Verhältnissen bei der Reaktion zwischen 1-Alkenen und den entsprechenden Al-Verbindungen überein [2]. R₂AlX mit X = F oder OR reagiert mit Diazomethan unter langsamer N₂-Abspaltung ausschließlich Polymethylen. Mit Dialkyl-N-dialkylamino-alanen R₂Al-NR₂ reagiert CH₂N₂ bei Raumtemperatur nicht. Das gleiche gilt für salzartige Verbindungen, z.B. Na[Al(C₂H₅)₄].

Während die Entstehung von „Aufbauprodukten“ durch die intermediäre Bildung eines „inversen Al-Ylids“ [2] erklärt



wird, muß die Polymethylenbildung als eine katalytische Reaktion der Organoalane angesehen werden.



[1] H. Hoberg, Liebigs Ann. Chem. 656, 1, 15 (1962).

[2] K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, E. Holzkamp, J. Schneider, M. Söll u. W. R. Kroll, Liebigs Ann. Chem. 629, 121 (1960).

20

Koordinationschemie von Organometallverbindungen der Elemente der Gruppe IVb

F. Huber, Aachen

8-Hydroxychinolin (HOx) reagiert mit R₂PbHal₂ in alkoholischer Lösung auf Zusatz von NH₃ zu gelben, kristallinen Dioxinaten R₂Pb(Ox)₂ (R = CH₃, Zers.-P. > 135 °C; C₂H₅, Zers.-P. > 120 °C; n-C₄H₉, Zers.-P. > 120 °C; C₆H₅, Zers.-P. > 167 °C), während auf Zusatz von Wasser kristalline, ebenfalls gelbe Komplexe der Zusammensetzung R₂PbHal(Ox) ausfallen, die sich aus CH₃OH umkristallisieren lassen. Analoge Verbindungen entstehen beim Vereinigen alkoholischer Lösungen von HOx und R₂PbA₂ (A = NO₃; Carboxylat). Einige Vertreter dieser neuartigen Verbindungen R₂MX(Ox) wurden auch mit M = Sn und Ge dargestellt (siehe Tabelle).

Molgewichtsbestimmungen zeigen, daß einige dieser Verbindungen (besonders Halogenidoxinate) in Lösung monomer, andere polymer sind. Das schließt in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Leitfähigkeitsmessungen eine salzartige

	R	X	Zers.-P. > [°C]
$R_2PbX(Ox)$	CH ₃	CF ₃ CO ₂	190
	C ₂ H ₅	Br	110 (Fp)
	n-C ₄ H ₉	Cl	122
		CH ₃ CO ₂	180
	C ₆ H ₅	Cl	187
		NO ₃	228
		C ₂ H ₅ CO ₂	212
		ClCH ₂ CO ₂	204
		CF ₃ CO ₂	240
	CH ₃	Cl	157 (Fp)
$R_2SnX(Ox)$	n-C ₄ H ₉	Cl	50
		CH ₃ CO ₂	142
	C ₆ H ₅	Cl	147 (Fp)
$R_2GeX(Ox)$	C ₆ H ₅	Cl	34

Struktur $[R_2M(Ox)]X$ mit der Koordinationszahl 4 aus; es wird angenommen, daß den monomeren Verbindungen die Koordinationszahl 5, den Polymeren die Koordinationszahl 6 zukommt.

In den Dioxinaten $R_2M(Ox)_2$ [außer $R_2Pb(Ox)_2$ wurde $(C_6H_5)_2Ge(Ox)_2$, Zers.-P. > 140 °C dargestellt] und in den Benzoylacetonaten [z.B. $(C_6H_5)_2Pb(Bzac)_2$, Fp=160 °C] dürfte ebenso wie in den Donator-Akzeptor-Komplexen $R_2MX_2 \cdot 2D$ (z. B. D = Pyridin) die Koordinationszahl 6 vorliegen (neu dargestellt: M = Pb; R = C₂H₅, n-C₄H₉, C₆H₅ [1]; X = Cl, Br; — M = Sn; R = n-C₄H₉, C₆H₅; X = Cl, CH₃COO; D/2 = 1,10-Phenanthrolin, 2,2'-Bipyridyl; — M = Ge; R = n-C₄H₉, C₆H₅; X = Cl; D/2 = 1,10-Phenanthrolin). Die Tendenz von R_2PbX_2 zur Bildung von Koordinationsverbindungen ist ausgeprägter als bisher angenommen. Bei der Reaktion von R_4Pb (R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅) mit trockenem SO₂ entsteht $R_2Pb(SO_2R)_2$, ein Sulfinat, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und auf Grund von IR-Spektren ein Koordinationspolymeres mit sechsfach koordiniertem Pb ist.

[1] $(C_6H_5)_2PbCl_2$ -Phenanthrolin und $(C_6H_5)_2PbCl_2 \cdot 2,2'$ -Bipyridyl wurden kürzlich auch von K. Hills u. M. C. Henry, J. organomet. Chemistry 3, 159 (1965), dargestellt.

21

Metabolitgehalt und Funktion des substratfrei perfundierten Kaninchengehirns

P. Hürter und G. Gercken, Hamburg

Nach Geiger et al. [1] bleibt das Katzengehirn bei künstlicher Durchströmung mit nährstofffreier Lösung länger als 1 Std. funktionsfähig. Das wirft die Frage auf, welche Stoffe abgebaut werden, wenn Glucose für die Energiegewinnung nicht zur Verfügung steht.

Wir haben den Einfluß eines Substratmangels auf das Kaninchengehirn mit Hilfe einer Anordnung untersucht, in welcher der vom Körper getrennte Kopfkreislauf über eine Fingerpumpe durchströmt wurde. Dadurch wird erreicht, daß die natürliche Durchblutung vollständig aufgehoben und der Kreislauf unabhängig von der Regulation durch die Gehirnzentren ist. Als Perfusionslösung wurde ein vereinfachtes Blut aus Rindererythrocyten und Phosphat-Ringerlösung mit Haemaccelzusatz benutzt. In dem nach verschiedenen Versuchszeiten entnommenen und in flüssiger Luft fixierten Gehirngewebe wurde der Gehalt an Adenosintriphosphat,

[1] A. Geiger, J. Magnes u. R. S. Geiger, Nature (London) 170, 754 (1952).

Kreatinphosphat, Glykogen, Glucose und Lactat enzymatisch bestimmt. Bei einem geringen Glucoseangebot (1 mMol/l Perfusionslösung) wurden noch 60 min nach Beginn der Perfusion elektrische Spontanpotentiale des Gehirns registriert. Der Gehalt an ATP und Kreatinphosphat im Gehirn blieb unverändert. Bei vollständigem Glucosemangel dagegen erlosch die Funktion des Gehirns nach etwa 7 min. Der intrazelluläre Gehalt an freier Glucose betrug nach 10 min nur noch 0,3 μMol/g Frischgewebe und nach 30 min 0,05 μMol/g. Die Konzentration an energiereichen Phosphatverbindungen war bereits nach 10 min vermindert. Innerhalb von 30 min sank der ATP-Gehalt von 2,0 auf 0,32 μMol/g Frischgewebe und der Kreatinphosphatgehalt von 2,1 auf 0,29 μMol/g. Im Gegensatz zu Versuchen bei Sauerstoffmangel [2] nahm der Glykogengehalt des Gehirns bei Substratmangel und ausreichender Sauerstoffversorgung nur langsam ab. Da schon in den ersten Minuten die Zeichen eines Energiedefizits auftreten, reicht unter diesen Bedingungen die Geschwindigkeit des Glykogenabbaus offenbar nicht aus, um den Mangel an freier Glucose zu decken.

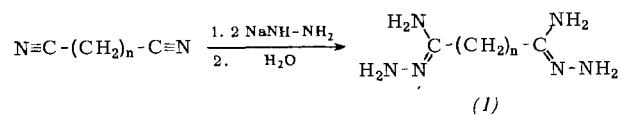
[2] W. Thorn, H. Scholl, G. Pfleiderer u. B. Müldener, J. Neurochem. 2, 150 (1958).

22

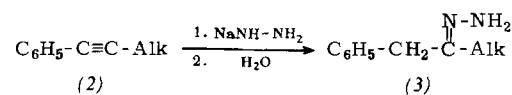
Anwendungen des Natriumhydrazids zum Auf- und Abbau organischer Verbindungen

Th. Kauffmann, L. Bán, W. Burkhardt, E. Rauch und J. Sobel, Münster und Darmstadt

Die bisher unbekannten und im Hinblick auf Polymerisationsreaktionen interessanten Diamidrazone (1) erhält man bequem und in guter Ausbeute durch Umsetzen entsprechender Dinitrile in siedendem Äther mit Natriumhydrazid in Gegenwart von freiem Hydrazin. Unter Bedingungen (überschüssiges Natriumhydrazid ohne Hydrazinzußatz, Äther von 0 °C), die bei Mononitrilen praktisch quantitativ zu Amidazonen führen, bleiben aliphatische Dinitrile weitgehend unangegriffen.



Acetylene (2) reagieren – sofern Alk + CH₃ (Metallierung) – mit Natriumhydrazid in siedendem Äther in guter Ausbeute zu Hydrazonen (3), aus denen sich bequem entsprechende Ketone, Amine und Azine darstellen lassen.



Halogenide (4) (Hal = Cl, Br, J; R und R' = H oder Alkyl) werden von Natriumhydrazid in siedendem Diäthyl- oder Diisopropyläther gespalten. Die Toluol-Ausbeuten betragen in der Regel über 75 %. Dagegen liefern Halogenide vom Typ (5) und (6) bei entsprechenden Umsetzungen nur wenig

