

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 Amidinen, 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 CH_2 -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-butylguanidin – 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 Erstsutstituenten [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. Uitley, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 24.

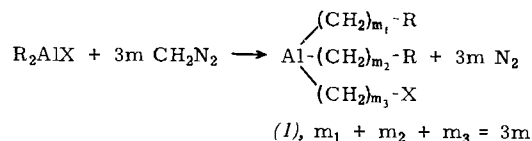
auffallend geringe m-dirigierende Wirkung läßt sich durch die Mesomerie zwischen Phenyl- und Guanidin-Gruppe erklären, durch die der Phenylrest in o- und p-Stellung negativiert wird.

19

Reaktionen von Organoalanen mit Diazomethan

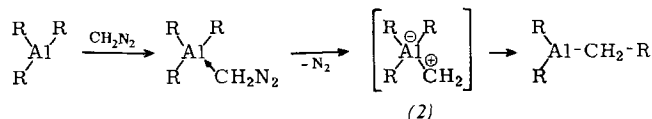
H. Hoberg, Mülheim (Ruhr)

Bei der Einwirkung von CH_2N_2 bei Raumtemperatur auf Organoalane, R_2AlX ($X = R, H$, Halogen oder OR), entwickelt sich N_2 . Rasch verlaufen die Reaktionen, wenn $X = Cl, Br$ oder J ist, wobei sich die entsprechenden Halogenmethylalane R_2Al-CH_2X bilden [1]. Mit $X = H$ oder R entstehen sofort die „Aufbauprodukte“ (1).

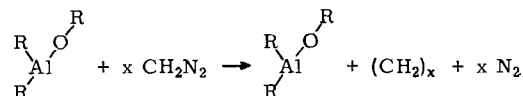


Alane vom Typ al-H sind gegenüber Diazomethan reaktionsfähiger als al-R, während al- CH_3 weniger gut reagiert als al- CH_2-R . Das stimmt mit den Verhältnissen bei der Reaktion zwischen 1-Alkenen und den entsprechenden Al-Verbindungen überein [2]. R_2AlX mit $X = F$ oder OR bildet mit Diazomethan unter langsamer N_2 -Abspaltung ausschließlich Polymethylen. Mit Dialkyl-N-dialkylamino-alanen R_2Al-NR_2 reagiert CH_2N_2 bei Raumtemperatur nicht. Das gleiche gilt für salzartige Verbindungen, z.B. $Na[Al(C_2H_5)_4]$.

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 R_2PbHal_2 in alkoholischer Lösung auf Zusatz von NH_3 zu gelben, kristallinen Dioxinaten $R_2Pb(Ox)_2$ ($R = CH_3$, Zers.-P. > 135 °C; C_2H_5 , Zers.-P. > 120 °C; $n-C_4H_9$, Zers.-P. > 120 °C; C_6H_5 , Zers.-P. > 167 °C), während auf Zusatz von Wasser kristalline, ebenfalls gelbe Komplexe der Zusammensetzung $R_2PbHal(Ox)$ ausfallen, die sich aus CH_3OH umkristallisieren lassen. Analoge Verbindungen entstehen beim Vereinigen alkoholischer Lösungen von HOx und R_2PbA_2 ($A = NO_3$; Carboxylat). Einige Vertreter dieser neuartigen Verbindungen $R_2MX(Ox)$ 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_3CO_2	190
	C_2H_5	Br	110 (Fp)
	$n-C_4H_9$	Cl	122
		CH_3CO_2	180
	C_6H_5	Cl	187
		NO_3	228
		$C_2H_5CO_2$	212
		$ClCH_2CO_2$	204
		CF_3CO_2	240
$R_2SnX(Ox)$	CH_3	Cl	157 (Fp)
	$n-C_4H_9$	Cl	50
		CH_3CO_2	142
	C_6H_5	Cl	147 (Fp)
$R_2GeX(Ox)$	C_6H_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 Benzoylacetatonaten [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 = C_2H_5 , $n-C_4H_9$, C_6H_5 [1]; X = Cl, Br; — M = Sn; R = $n-C_4H_9$, C_6H_5 ; X = Cl, CH_3COO ; D/2 = 1.10-Phenanthrolin, 2,2'-Bipyridyl; — M = Ge; R = $n-C_4H_9$, C_6H_5 ; 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 = CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5) mit trockenem SO_2 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. Gereken, Hamburg

Nach Geiger et al. [1] bleibt das Katzensgehirn bei künstlicher Durchströmung mit nährstoffreicher 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 Haemacelzusatz 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 μ Mol/g Frischgewebe und nach 30 min 0,05 μ Mol/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 μ Mol/g Frischgewebe und der Kreatinphosphatgehalt von 2,1 auf 0,29 μ Mol/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 auftraten, reicht unter diesen Bedingungen die Geschwindigkeit des Glykogenabbaus offenbar nicht aus, um den Mangel an freier Glucose zu decken.

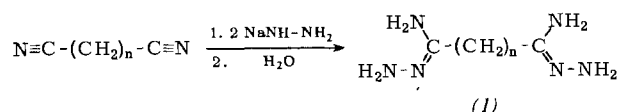
[2] W. Thorn, H. Scholl, G. Pfeleiderer u. B. Müldener, J. Neurochem. 2, 150 (1958).

22

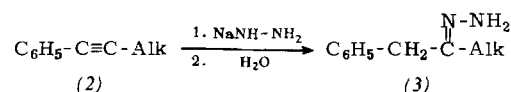
Anwendungen des Natriumhydrazids zum Auf- und Abbau organischer Verbindungen

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 Hydrazinzusatz, Äther von 0°C), die bei Mononitrilen praktisch quantitativ zu Amidrazonen führen, bleiben aliphatische Dinitrile weitgehend unangegriffen.



Acetylene (2) reagieren — sofern $Alk + CH_3$ (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

