

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. Gercken, 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.

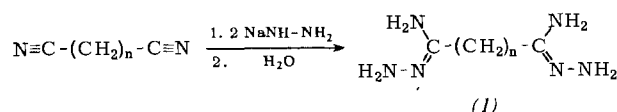
[2] W. Thorn, H. Scholl, G. Pfeleiderer u. B. Müldener, J. Neurochem. 2, 150 (1958).

22

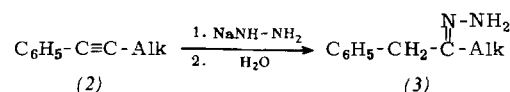
Anwendungen des Natriumhydrazids zum Auf- und Abbau organischer Verbindungen

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

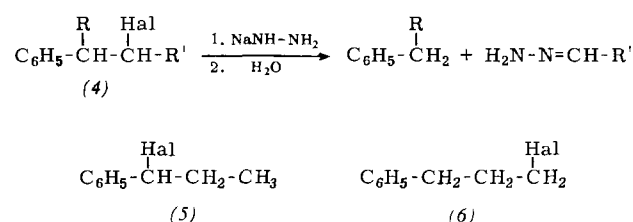
Die bisher unbekannten und im Hinblick auf Polymerisationsreaktionen interessanten Diamidrazone (1) erhält man bequem und in guter Ausbeute durch Umsetzen entsprechender Dinitrile in siedendem Äther mit Natriumhydrazid in Gegenwart von freiem Hydrazin. Unter Bedingungen (überschüssiges Natriumhydrazid 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.

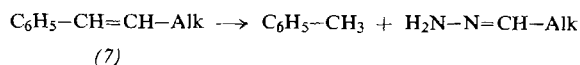


Halogenide (4) (Hal = Cl, Br, J; R und R' = H oder Alkyl) werden von Natriumhydrazid in siedendem Diäthyl- oder Diisopropyläther gespalten. Die Toluol-Ausbeuten betragen in der Regel über 75%. Dagegen liefern Halogenide vom Typ (5) und (6) bei entsprechenden Umsetzungen nur wenig

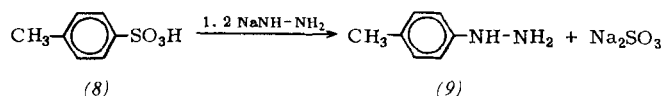


Toluol. Hier ist die Substitution des Halogens durch Wasserstoff [Halogenide (5)] oder durch die Hydrazinogruppe [Halogenide (6)] die Hauptreaktion.

Bei der Spaltung von Äthylenen (7) mit Natriumhydrazid [1] sinkt entsprechend der „Rule of Six“ von M. S. Newman [2] die Spaltungsgeschwindigkeit sprunghaft, wenn der unverzweigte Alkylrest, von 4 auf 5 und mehr C-Atome verlängert, die olefinische Doppelbindung sterisch abzuschirmen vermag.



Aromatische Sulfonsäuren werden durch Umsetzen mit Natriumhydrazid bei 35 °C in Äther glatt in die entsprechenden Arylhydrazine übergeführt. So entsteht aus p-Toluolsulfonsäure (8) in 98-proz. Ausbeute p-Tolylhydrazin (9); da sich



kein m-Tolylhydrazin bildet, verläuft die Substitution nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Diese überraschende Reaktion eröffnet einen neuen Zugang zu Arylhydrazinen.

[1] Th. Kauffmann, Angew. Chem. 76, 214 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 349 (1964).

[2] M. S. Newman in: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1965, S. 206.

23

Reaktionen der Trithiokohlensäure

B. Krebs und G. Gattow, Göttingen

Trithiokohlensäure, $\text{SC}(\text{SH})_2$, ist ein vielseitig verwendbares Reagens zur Einführung der CS_3 -Gruppe; wegen ihres leichten Zerfalls in H_2S und CS_2 ist sie oft ein präparativ bequemer Ersatz für H_2S bei der Herstellung von $\text{R}^1\text{---S---R}^2$ -Bindungen (R^1, R^2 = anorganische oder organische Reste) oder zur Darstellung hydrolyse-empfindlicher anorganischer Sulfide. Besonders glatt verläuft die Reaktion von $\text{SC}(\text{SH})_2$ mit mono- oder mehrfunktionellen Halogenverbindungen.

Im einzelnen wurden durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen in Chloroform oder Benzol dargestellt:

1. chemisch sehr stabile, gelbe bis orange-braune feste Polymerisate der einheitlichen Zusammensetzung $(\text{CS}_3)_n$ und $(\text{CS}_2,5)_n$ ($n = 8$ bis 12) durch Umsetzung von $\text{SC}(\text{SH})_2$ mit Br_2 oder aus $\text{Na}_2\text{CS}_3 + \text{S} + \text{Thiophosgen}$ [1];
2. 1,3-Dithiolan-2-thion-4,5-dion $\text{C}_3\text{O}_2\text{S}_3$ in Form leuchtend roter Kristalle durch Umsetzung von $\text{SC}(\text{SH})_2$ mit Oxalylchlorid [2];
3. dimeres Thiomalonsäureanhydrid $(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{S})_2$ als farblose Kristalle durch Umsetzung mit Malonylchlorid;
4. Thiobernsteinsäureanhydrid $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$ aus $\text{SC}(\text{SH})_2$ und Succinylchlorid;
5. ein gelbes, chemisch sehr stabiles Polymerisat der Zusammensetzung $(\text{S---CO---CH=CH---CO})_n$ ($n = 4$ bis 5) aus $\text{SC}(\text{SH})_2$ und Fumarsäuredichlorid;
6. ein sehr stabiles und hydrolyse-unempfindliches gelbes Polymerisat der einheitlichen Zusammensetzung

[1] B. Krebs u. G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] B. Krebs u. G. Gattow, Angew. Chem. 75, 978 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 618 (1963).

$[\text{SP}(\text{C}_{0,5}\text{S}_{1,5})_3]_n$ aus PCl_5 und $\text{SC}(\text{SH})_2$, sowie eine ähnliche Verbindung aus $\text{SC}(\text{SH})_2$ und PCl_3 ;

7. unterhalb -20°C stabile, feste weiße Additionsverbindungen $\text{BX}_3\text{---SC}(\text{SH})_2$ durch Reaktion der Borhalogenide BF_3 , BCl_3 und BBR_3 mit $\text{SC}(\text{SH})_2$;

8. Al_2S_3 durch Reaktion von $\text{SC}(\text{SH})_2$ mit AlCl_3 .

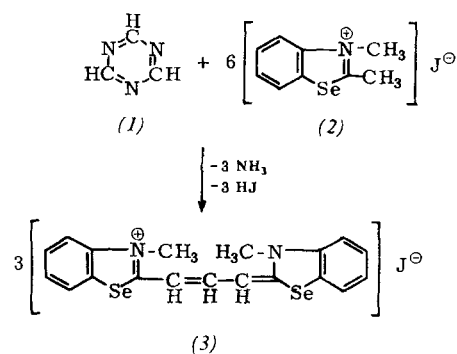
Weitere neue Produkte traten auf bei der Umsetzung von $\text{SC}(\text{SH})_2$ mit Se_2Cl_2 , SeCl_4 und BrCN bei tiefen Temperaturen. Die dargestellten Verbindungen wurden chemisch, IR-spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert.

24

Ringspaltung sechsgliedriger Heterocyclen durch nucleophile Reagentien

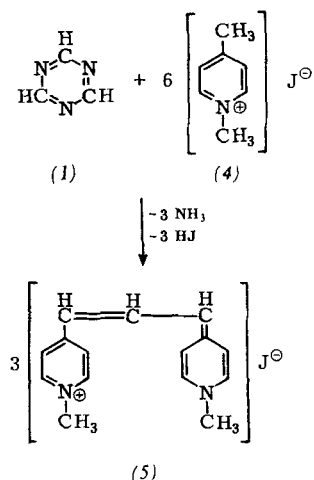
A. Kreutzberger, Münster

Aus s-Triazin (1) und 2,3-Dimethyl-1,3-benzselenazoliumjodid (2) entsteht in wasserfreiem Pyridin in glatter Reaktion und mit guter Ausbeute das Bis-[3-methylbenzselenazol-(2)]-trimethincyanin-jodid (3). Gegenüber der Kondensation von



(2) mit Orthoameisensäureester gestattet das s-Triazin-Verfahren Anwendung niedrigerer Temperaturen und kürzerer Reaktionszeiten.

Auch auf quartäre Basen, die sich mit Orthoameisensäureester nicht kondensieren lassen, ist das s-Triazin-Verfahren anwendbar. Während N-Methyl-γ-picoliniumjodid (4) mit Chloroform nur in Gegenwart eines starken Überschusses an



Kalilauge und bei kräftigem Erhitzen reagiert, bildet sich mit s-Triazin das Bis-[1-methylpyridin-(4)]-trimethincyanin-jodid (5) bereits beim mäßigen Erwärmen des Reaktionsgemisches.