

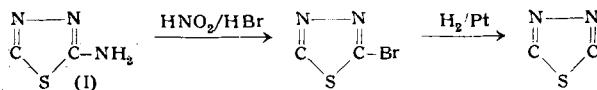
Zugabe des Phenyljodids wurden weitere 250 cm³ Äther zugefügt und $\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß gekocht. Unter äußerer Kühlung mit Eis-Kochsalz und kräftigem Rühren wurde 24 h Distickstoffoxyd auf die Suspension von Phenyl-calciumjodid aufgeblasen, anschließend mit Stickstoff gespült und durch Zugabe von 25 cm³ Methanol und 60 cm³ Wasser zersetzt. Der Äther wurde abfiltriert, vom Wasser abgetrennt und die wässrige Phase mit dem Rückstand im Kutscher-Steudel mit Äther extrahiert. Die vereinigten Äther-Auszüge wurden getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff an Aluminiumoxyd chromatographiert. Es wurden hierbei 4,5 g Biphenyl und 4,2 g Azobenzol isoliert. Die oberen Schichten waren nicht kristallisierbare Schmelzen. Durch Farbreaktionen konnten darin N-Phenylbenzidin und Benzidin nachgewiesen werden, die durch Umlagerung von Triphenylhydrazin, bzw. Hydrazobenzol entstanden waren. Im angesäuerten wässrigen Rückstand wurde wenig Phenol gefunden.

Eingeg. am 14. Oktober 1953 [Z 89]

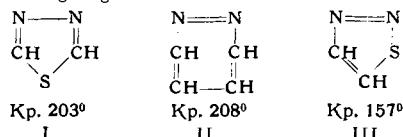
Das 1,3,4-Thiodiazol

Von Doz. Dr. J. GOERDELER und J. OHM
Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Bestimmte Derivate des 1,3,4-Thiodiazols, insbes. Amino-Verbindungen, besitzen seit einigen Jahren Interesse¹⁾. Der Grundkörper des Systems war bisher nicht bekannt. Wir gewannen ihn über das neue 2-Brom-thiodiazol (Fp 72–73 °C):



Das Thiodiazol ist eine farblose, ziemlich flüchtige und hygroskopische Substanz, Fp 43 °C. Es ist in Wasser (mit neutraler Reaktion) und den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Tetrachlormethan leicht löslich. Sein Absorptionsmaximum liegt in auffallend kurzwelligem Bereich (unterhalb 220 mμ in Wasser). Der Siedepunkt der Verbindung (203 °C, nach der Methode von Siwoloboff) unterscheidet sich in seiner Lage nur geringfügig von dem des 1,2-Diazins (II). Auch hier werden also die bekannten Querverbindungen zwischen Schwefel-haltigem Fünf-Ring und entsprechendem Schwefel-freiem Sechs-Ring angedeutet:



In interessantem Gegensatz hierzu befindet sich das 1,2,3-Thiodiazol (III) (der bisher einzige bekannte Grundkörper der vier isomeren Thiodiazole), das viel niedriger siedet²⁾, obwohl es rein formal mit dem 1,2-Diazin ebenso verwandt ist wie die oben genannte Substanz. Dieses und die Tatsache, daß das 2,5-Dimethyl-1,3,4-thiodiazol³⁾ trotz seines höheren Molekulargewichtes etwa an gleicher Stelle siedet wie der Grundkörper, legt die Vermutung nahe, daß in Systemen wie dem 1,2-Diazin und dem 1,3,4-Thiodiazol Assoziations-Effekte vorhanden sind, die mit den CH-Gruppen in Nachbarschaft zur N—N-Gruppe zusammenhängen.

Eingeg. am 3. November 1953 [Z 91]

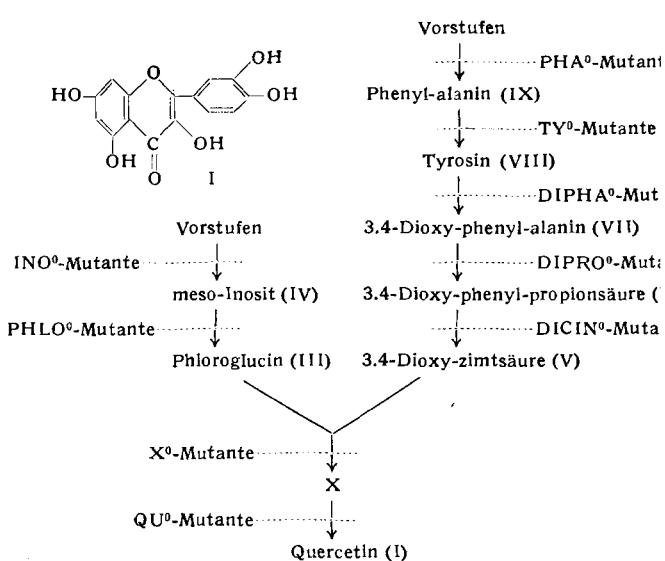
Über die Biosynthese des Quercetins

Von Dr. FRANZ MOEWUS*,
Botany Department, University of Sydney

Die Untersuchungen über die Sexualität der Grünalge *Chlamydomonas eugametus* haben ergeben, daß Quercetin (I) eine Vorstufe von drei Sexualhormonen ist⁴⁾. Diese Hormone (Isoflavonin (II), Päonin, Rutin) sowie I konnten aus den Zellen bestimmter *Chlamydomonas*-Mutanten isoliert werden⁵⁾. Da diese Alge für biochemisch-genetische Arbeiten ein sehr geeignetes Objekt ist, schien es aussichtsreich, den Aufbau der I-Moleköl in diesem Organismus genauer zu verfolgen. Aus zahlreichen Mutantensexperimenten, die von 1939–1951 mit der weiblichen Stammkultur ausgeführt worden waren, standen 26 Mutanten-Stämme zur Verfügung. Sie kopulierten nicht mehr mit männlichen Gameten. Jedoch nach Zusatz von II wurden sie kopulationsfähig. Ebenso wirkte auch der Zusatz von I. Diese Mutanten sind offenbar fähig, II aus I zu synthetisieren, jedoch unfähig I aufzubauen.

Die I-Moleköl besteht aus 2 C₆-Einheiten, die durch eine C₃-Einheit verbunden sind. Die Alge wird I aus einfacheren Verbindungen aufzubauen. Etwa 30 derartiger Verbindungen, die als Bausteine in Frage kommen könnten, wurden den 26 Mutanten-Stämmen geboten und im Kopulationstest geprüft⁶⁾. Nur acht Verbindungen waren aktiv, d. h. sie behoben die Kopulationsunfähigkeit der weiblichen Mutanten: I, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX (vgl. Schema). Inaktiv waren u. a.: 3- und 4-Oxy-zimtsäure, cis- und trans-Zimtsäure, Phenyl-propionsäure, 3- und 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure, Phenyl-brenztraubensäure, Brenztraubensäure, Phenyl-milchsäure, 3,4-Dioxy-benzoësäure, Methyl-phloroglucin, Phloracetophenon, epi-Inositol.

Chemisch erscheint es unmöglich, die acht aktiven Verbindungen in linearer Aufeinanderfolge anzurufen. Einerseits scheinen III und IV zusammengehören, andererseits könnten V–IX einen linearen Aufbau darstellen. Deshalb wurde folgendes zweistufiges Biosynthese-Schema vorgeschlagen:



Dieses Schema konnte durch ausgedehnte biologische Versuche, die an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, gestützt werden⁷⁾. Der Beweis, daß die I-Biosynthese dem zweistufigen Schema folgt, konnte durch papierchromatographische Standardmethoden erbracht werden. Zellen jeder Mutante wurden auf Agar vermehrt und mit Alkohol extrahiert. Als Lösungsmittel für die Papierchromatographie wurden verwendet: A. Butanol-Essigsäure-Wasser 4:1:5, B. m-Kresol-Essigsäure-Wasser 25:1:24. Es wurden die folgenden 7 Vorstufen von I bestimmt^{8, 9)}:

	R _f -Werte in A.	R _f -Werte in B.	nachgewiesen in Mutante
Phenyl-alanin	0,60	0,88	TY ⁰
Tyrosin	0,39	0,40	DIPHA ⁰
3,4-Dioxy-phenyl-alanin	0,22	0,15	DIPRO ⁰
3,4-Dioxy-phenyl-propionsäure ..	0,89	0,65	DICIN ⁰
3,4-Dioxy-zimtsäure	0,87	0,50	X ⁰
Phloroglucin	0,75	0,19	
meso-Inositol	0,07	—	PHLO ⁰

Ob VII zu VI direkt desaminiert wird oder ob 3,4-Dioxy-brenztraubensäure (XI) als Zwischenprodukt auftritt, bedarf noch weiterer Untersuchung, da es möglich ist, daß eine Mutante, die XI bildet, bisher nicht erfaßt wurde. Die X⁰-Mutante ist unfähig, III und V zu vereinigen. Beide Komponenten wurden in der X⁰-Mutante nachgewiesen. Die chemische Natur von X ist noch unbekannt. Wenn der X⁰-Mutante Chalkone oder entsprechende Flavonane bzw. Flavone geboten werden könnten, sollte es möglich sein, Hinweise über die Konstitution dieser letzten Vorstufe von I zu erhalten.

Eingeg. am 6. November 1953 [Z 92]

¹⁾ Vgl. F. Mietzsch, diese Ztschr. 63, 250 [1951].

²⁾ L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 333, 1 [1904].

³⁾ R. Stolle, J. prakt. Chem. (2) 69, 145 [1904].

⁴⁾ Die in diesem Bericht mitgeteilten Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit Prof. A. J. Birch und Mr. F. W. Donovan (Dept. of Organ. Chemistry University of Sydney) erhalten worden und am 12. 9. 1953 auf dem VI. Int. Kongr. f. Mikrobiologie in Rom vorgetragen worden.

⁵⁾ F. Moewus, diese Ztschr. 62, 501 [1950].

⁶⁾ R. Kuhn, diese Ztschr. 67, 1 [1949].

⁷⁾ A. J. Birch, F. W. Donovan u. F. Moewus, Nature (im Druck).

⁸⁾ F. Moewus (in Vorbereitung).

⁹⁾ A. J. Birch u. F. W. Donovan, Austr. J. Chem. (im Druck).