

## GDCh-Ortsverband Nord-Württemberg

Stuttgart am 8. Juli 1954

FR. HEIN und W. BLUME, Jena: Zur Chemie radikalartiger Bleiorgan-Verbindungen.

Bleiorganoverbindungen von Radikalcharakter der Formel  $R_3Pb$  neigen ebenso wie das klassische Radikal  $(C_6H_5)_3C$  mehr oder weniger stark zum Übergang in die valenzchemisch gesättigten Dimeren  $R_3Pb-PbR_3$ .

Es war nun überraschend, daß gerade die Verknüpfung mit gewissen gesättigten Organoresten (Cyclohexyl,  $C_6H_{11}$ ) die Tendenz des Diplumbans zur Dissoziation in die Radikale  $(C_6H_{11})_3Pb$  sehr erhöht, während die für die  $(C_6H_5)_3C$ -Stabilisierung so wesentlichen Phenyl-Gruppen beim Blei weit schwächer wirken, da das  $(C_6H_5)_3Pb-Pb(C_6H_5)_3$  längst nicht im gleichen Ausmaß in  $(C_6H_5)_6Pb$ -Radikale zerfällt. Diese Tatsache und die nicht ganz klare Radikalnatur hatten Vortr. schon früher veranlaßt, das chemische Verhalten zu überprüfen. Während damals die Wechselwirkung mit molarem Sauerstoff eingehender untersucht wurde, interessierte jetzt die Reaktion mit Chinonen, die in mancher Beziehung dem  $O_2$  vergleichbar sind. Es ergab sich, daß das  $(C_6H_{11})_3Pb$  mit Chinonen zu den entsprechenden Trialkylblei-hydrochinonäthern (kein Salzcharakter) zusammentrat und sich somit ganz analog wie das  $(C_6H_5)_3C$  verhielt, daß aber das  $(C_6H_5)_3Pb$  entschieden träger damit reagierte. Für die fast farblosen Chinon-Addukte  $\{(C_6H_{11})_3Pb\}_2O_2C_6X_4$  wurde die Hydrochinon-äther-Konstitution (Bindung des Bleis an den Chinosauerstoff) dadurch sichergestellt, daß sie auch aus Tricyclohexylblei-hydroxyd und den entsprechenden Hydrochinonen bereitet werden konnten. Die glatte Reaktion mit Jod unter Übergang in  $2(C_6H_{11})_3PbJ$  und Rückbildung des Chinons führte zu einer mehr komplexchemischen Auffassung der Bindung der  $R_3Pb$ -Radikale an das Chinon. Mit überschüssigem Chinon trat außerdem in umkehrbarer und temperaturabhängiger Farbreaktion die gleichgewichtsmäßige Bildung einer Chinhydron-artigen Kombination ein.

Ähnliche Feststellungen ergaben sich auch mit dem Tri-*o*-methyl-cyclohexylblei  $(CH_3C_6H_{10})_3Pb$ , einem Isomerengemisch, dessen Synthese trotz besonderer Schwierigkeiten erstmalig gelang. Aus sterischen Gründen neigt hier das zugehörige Diplumban in erhöhtem Maße zur Radikalbildung, was nicht nur kryoskopisch, sondern auch magnetisch ermittelt werden konnte und den Modellvorstellungen entsprach. Mesomerie kann hier ebenso wenig wie beim Tricyclohexylblei zur Deutung der Radikalbildung herangezogen werden.

—H. [VB 596]

## GDCh-Ortsverband Freiburg-Br.

am 16. Juli 1954

V. PRELOG, Zürich: Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der vielliedrigen Ringe.

Die alicyclischen Verbindungen mit einer mittleren Ringgliederzahl 8–12 sind zwar vom „klassischen“ Standpunkt aus nicht gespannt, sie weisen aber eine „nicht-klassische“ Spannung auf, die hauptsächlich auf repulsive Wechselwirkungen der Wasserstoffe oder der Substituenten in 1,2; 1,3; 1,4 usw. Stellung zurückgeführt werden kann<sup>1</sup>). Die „nichtklassische“ Spannung und der stark kompakte Bau der mittleren Ringverbindungen führen zu Besonderheiten in ihrem chemischen Verhalten, von welchem namentlich die transanularen Reaktionen und die nicht trivialen transanularen Ringschlüsse eine besondere Beachtung verdienen.

Bei transanularen Reaktionen findet die Substitution nicht am Kohlenstoff statt, welcher den austretenden Substituenten trägt, sondern transanular „quer über den Ring“ in 3-, 4- oder 5-Stellung zu diesem Kohlenstoff. Damit verbunden ist eine entsprechende 1,3; 1,4 bzw. 1,5-Wasserstoff-Verschiebung. Solche transanulare Reaktionen, welche ein großes theoretisches Interesse beanspruchen, wurden zuerst bei der sauren Spaltung der 1,2-Epoxy-cycloalkane mit 8–11 Ringgliedern gefunden<sup>2, 3</sup>), welche nicht die erwarteten 1,2-Glykole, sondern 1,4-, 1,5- oder 1,6-Glykole liefern. Die 1,2-Epoxy-cycloalkane mit weniger als 8 und mit mehr als 11 Ringgliedern, reagieren dagegen normal unter Entstehung von 1,2-Glykolen. Durch Verwendung der mit <sup>14</sup>C markierten Ausgangsstoffe kann man zeigen, daß die transanularen Reaktionen auch bei einfach substituierten Verbindungen auftreten können.

Als nichttriviale transanulare Cyclisierungen werden Reaktionen wie die Cyclisierung des 1,2-Epoxy-cyclodecans zu trans-Dekalol-(1) oder Cyclisierung des  $\alpha, \alpha$ -Dibrom-cyclodecanons zu Octalon-(1)<sup>4</sup>) bezeichnet.

<sup>1</sup>) Vgl. z. B. V. Prelog, J. chem. Soc. [London] 1950, 420.

<sup>2</sup>) A. C. Cope u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 74, 5885 [1952].

<sup>3</sup>) Vgl. auch Helv. Chim. Acta 35, 1598, 2044 [1952], 36, 471 [1953].

<sup>4</sup>) Vgl. ebenda 36, 896 [1953].

Schließlich wurde kurz auf die im Laboratorium des Vortragenden ausgeführten transanularen Cyclodehydrierungen\*) hingewiesen. Die Cyclodehydrierung des Cyclodecans an Pd-Kohle, welche zu Naphthalin und Azulene führt, besitzt eine präparative Bedeutung zur Herstellung von Azulene. Solche Cyclodehydrierungen sind nicht auf mittlere Ringverbindungen beschränkt wie die Überführung von Cyclotetradecan in Phenanthren und Anthracen, und von Cyclooctadecan in Triphenylen zeigen.

—P. [VB 599]

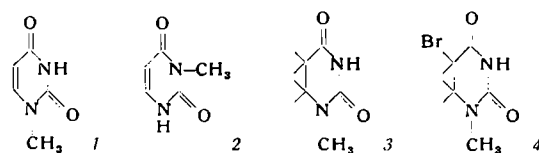
## Chemisches Colloquium der Universität Hamburg am 25. Juli 1954

D. J. BROWN, Canberra (Australien): Zuordnung von N-Methyluracilen und verwandten Verbindungen.

Die Konfiguration von 1-Methyluracil (1) und 3-Methyluracil (2) ist von Bedeutung, weil davon die Struktur von Pyrimidin-Nucleosiden, von verschiedenen anderen Naturprodukten und vielen synthetischen Pyrimidinen abhängt. Levene und Tipson<sup>1</sup>) sowie Bredereck<sup>2</sup>) haben versuchsweise die Struktur von Uridin und Cytidin auf die von 3-Methyluracil bezogen, und Flynn u.a.<sup>3</sup>) haben einen Teil der Molekel des Antibiotikum „Amicetin“ zu 3-Methyluracil abgebaut. Synthetische Verbindungen wie 1-Methyl-5-nitrocytosin<sup>4</sup>), 1-Methylcytosin<sup>5</sup>) und 1- und 3-Methyl-4-pyrimidon<sup>6</sup>) hängen letztlich alle von den N-Methyluracilen ab.

Der Strukturnachweis für diese Verbindungen, den Johnson und Heyl<sup>7</sup>) vorschlugen, ist nicht überzeugend, weil das Nitrierungsprodukt von 3-Methyluracil nie richtig mit dem 5-Nitro-3-methyluracil<sup>8</sup>) verglichen wurde, und weil die Zersetzungspunkte der beiden möglichen Isomeren so nahe beieinander liegen. Darüber hinaus wurde gezeigt, daß der Beweis der Oxydation von 3-Methyluracil zu  $\omega$ -Methyloxalursäure mehrdeutig ist, da  $\omega$ -Methyloxalursäure aus beiden N-Methyluracilen entstehen könnte.

Deshalb wurde eine eindeutige Synthese von 1-Methyluracil gemacht:  $\beta$ -Methyl-aminopropionsäure-methylester  $CH_3NHCH_2CH_2COOCH_3$  und Cyansäure setzen sich zu  $NH_2CO \cdot N(CH_3)CH_2CH_2COOCH_3$  um, die bei Ringschluß in 1-Methyl-5,6-dihydrouracil übergeht (3). Nach Bromieren (4) und Abspalten von HBr durch Schmelzen erhält man 1-Methyluracil (1). Die angenommene Struktur der N-Methyluracile ist tatsächlich richtig und kann jetzt nicht mehr angezweifelt werden.



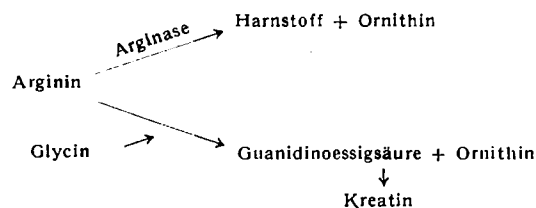
K. [VB 582]

## GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

Mainz, am 29. Juli 1954

S. J. BACH, Bristol: Rolle des Arginins und der Arginase bei der Krebsentstehung.

Die Steuerung mehrerer, am gleichen Substrat angreifender Enzyme ist eines der Regulationsprinzipien des Stoffwechsels. Dies wird am Beispiel



gezeigt. In der Tat senkt Arginase-Injektion bei Ratten die Kreatin-Ausscheidung. Diese ist bei tumortragenden Tieren unter Kreatin-freier Nahrung 10fach höher als bei Normaltieren, ohne daß dafür Kachexie oder Konzentrationsminderung im Muskel verantwortlich sein können. Harnstoff- und Kreatinin-Ausscheidung bleiben unverändert. Die damit angezeigte Kreatin-Mehrsynthese geht also auf Kosten von Arginin vor sich; Arginase-Anwendung verändert das Gleichgewicht zuungunsten der Kreatin-Bildung und zugunsten der Harnstoff-Bildung.

<sup>1</sup>) Vgl. Helv. Chim. Acta 36, 1181 [1953].

<sup>2</sup>) J. biol. Chemistry 104, 385 [1934].

<sup>3</sup>) Chem. Ber. 87, 30 [1948].

<sup>4</sup>) J. Amer. chem. Soc. 75, 5867 [1953].

<sup>5</sup>) Johns, J. biol. Chemistry 11, 73 [1912].

<sup>6</sup>) Johnson u. Clapp, ebenda 5, 49 [1909].

<sup>7</sup>) Brown, Hoerger u. Mason, in Veröffentlichung.

<sup>8</sup>) Amer. Chem. J. 37, 634 [1907].

<sup>9</sup>) Behrend u. Thurm, Liebigs Ann. Chem. 223, 160 [1902].