

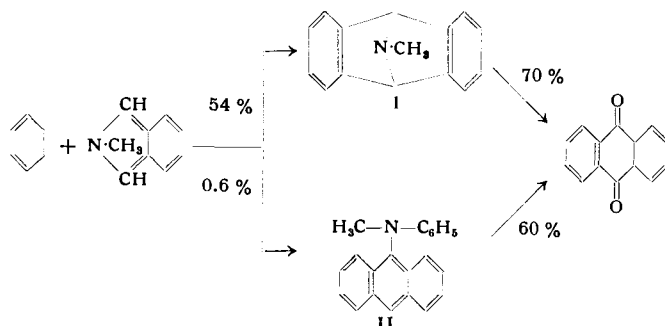
Anthracen-Derivate mit N- und O-Brückenatom

Von Prof. Dr. G. WITTIG, Dr. W. STILZ
und Dr. E. KNAUSS

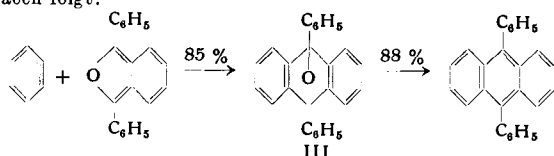
Chemisches Institut der Universität Heidelberg

In Fortsetzung der Versuche, Dehydrobenzol¹⁾ als dienophile Komponente bei Diels-Alder-Reaktionen zu verwenden, wurden Anthracen-Derivate mit Stickstoff und Sauerstoff als 9.10-Brückenatomen synthetisiert, die neue Verbindungsklassen darstellen.

Bei der Umsetzung von o-Fluor-brombenzol und Magnesium mit N-Methyl-isindol²⁾ in Äther erhielt man neben dem stark fluoreszierenden grünlichgelben 9-N-Methyl-anilino-anthracen (II) das farblose stark basische 9.10-endo-N-Methylamino-9.10-dihydroanthracen (I) in 54proz. Ausbeute. Beide Verbindungen lieferten bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Anthrachinon:



Die Einwirkung des aus o-Fluor-brombenzol und Magnesium entstehenden Dehydrobenzols auf 1.3-Diphenyl-isobenzofuran³⁾ in Tetrahydrofuran führte zum 9.10-Oxido-9.10-diphenyl-9.10-dihydroanthracen (III), dessen Struktur aus seiner Reduktion mit Zink in Eisessig zum 9.10-Diphenyl-anthracen folgt:



Eingegangen am 3. März 1958

[Z 582]

¹⁾ G. Wittig, diese Ztschr. 69, 245 [1957]. — ²⁾ G. Wittig u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 594, 89 [1955]. — ³⁾ A. Guyot u. J. Catel, Bull. Soc. chim. France (3) 35, 1126 [1906].

Eine neue Triptycen-Synthese

Von Prof. Dr. G. WITTIG und Dr. E. BENZ

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Wie bereits kurz mitgeteilt¹⁾, gelang es, aus o-Fluor-brombenzol und Anthracen auf Grignard-Basis Triptycen (III) darzustellen, das mit dem von P. D. Bartlett und Mitarbeitern²⁾ erstmalig synthetisierten Kohlenwasserstoff identisch war. Da anzunehmen ist, daß bei dieser Reaktion Dehydrobenzol (II) als dienophile Komponente auftritt³⁾, und da fernerhin auch bei der Einwirkung von lithium-organischen Verbindungen auf Fluorbenzol über das o-Metallierungsprodukt I eine intermediäre Bildung von II wahrscheinlich ist, wurde Fluorbenzol in Gegenwart von Anthracen einer langsamen Metallierung durch Butyllithium unterworfen:



Über das Resultat informiert der folgende Versuch.

Zu einer Lösung von 20 mmol Anthracen und überschüssigem Fluorbenzol (ca. 0,2 Mol) in 100 cm³ Tetrahydrofuran ließ man bei Raumtemperatur im Laufe von 7 h 20 cm³ einer ätherischen 1n-Butyllithium-Lösung zutropfen. Nachdem nicht verbrauchtes Anthracen durch Behandeln mit Maleinsäureanhydrid entfernt worden war, konnten aus dem verbleibenden Rückstand durch Chromatographie neben 14 % Triphenylen vom Fp 194–195 °C 10 % Triptycen vom Fp 254–255 °C (Mischprobe) isoliert werden.

Eingegangen am 3. März 1958

[Z 583]

¹⁾ G. Wittig u. R. Ludwig, diese Ztschr. 68, 40 [1956]. — ²⁾ J. Amer. chem. Soc. 64, 2649 [1942]. — ³⁾ G. Wittig, diese Ztschr. 69, 245 [1957].

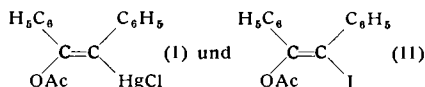
Cis-Addition von Quecksilberacetat an Tolan

Von Prof. Dr. G. DREFAHL, G. HEUBLEIN
und A. WINTZER

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

Die Einwirkung von Quecksilberacetat auf Tolan in Eisessig ergibt über ein α -Acetoxy- β -acetoxymercuri-stilben α -Acetoxy- β -chlormercuri-stilben¹⁾ (Fp 141 °C). Bei Feuchtigkeitsausschluß und unter 110 °C ist diese Verbindung einziges Reaktionsprodukt. Eine bei höherer Temperatur erhaltene weitere Verbindung²⁾ ist α -Acetoxy-stilben, dessen Bildung auf eine Spaltung der Zwischenverbindung zurückzuführen ist. Die Verbindung vom Fp 141 °C liefert mit Jod in Chloroform α -Acetoxy- β -jod-stilben (Fp 144 °C, gelbe Kristalle).

Die UV-Spektren beider Verbindungen weisen auf cis-Stilbene hin. Für



wurden deshalb die Dipolmomente der cis- und trans-Formen berechnet und mit den in Benzol bei 20 °C gemessenen Werten verglichen. Die relativen Inkremente waren z. T. bekannt oder ergaben sich aus bekannten Verbindungen. Die Winkel der Substituenten an der Äthylen-Brücke wurden mit 120 ° angenommen.

Berechnet für (I): trans-Form 1,54 D
cis-Form 3,59 D
Gemessen: 3,52 ± 0,016 D

Berechnet für (II): trans-Form 0,2 D
cis-Form 1,99 D
Gemessen: 1,945 ± 0,025 D

Bei der Addition von Quecksilberacetat an Tolan handelt es sich also um eine sterisch einheitlich verlaufende cis-Addition.

Eingegangen am 19. Februar 1958 [Z 581]

¹⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR 90, 383 [1953]. — ²⁾ Chem. Ber. 90, 148 [1957].

Pyrohydrolytische Spaltungen von organischen Verbindungen

Von Prof. Dr. F. FEIGL

Laboratorio da Producao Mineral, Ministerio de Agricultura,
Rio de Janeiro

Bei Erhitzung von trockenen Gemischen organischer Verbindungen mit wasserabspaltenden anorganischen oder organischen Verbindungen im Überschuß können Hydrolysen eintreten, die auf nassem Wege entweder überhaupt nicht oder nur unter Zusatz von Säuren oder Alkalien zu verwirklichen sind. Wirksame wasserabspaltende Verbindungen sind:

1. Festes Dihydrat der Oxalsäure bei 80–105 °C.
2. Feste Hydrate von Metallsulfaten (z. B. MnSO₄·4 H₂O und MnSO₄·H₂O) bei 100–200 °C.
3. Schmelzen von hydratischer Oxalsäure bei 120–160 °C.
4. Geschmolzene Bernsteinsäure und Phthalsäure (durch Anhydrid-Bildung) oberhalb 210 °C.

Für Hydrolysen, die durch Kontakt mit aus Festkörpern oder Schmelzen thermisch abgespaltenem Wasser bewirkt werden, ist die Bezeichnung Pyrohydrolyse zutreffend. Ihr Eintritt ist leicht zu erkennen, wenn gasförmige Spaltprodukte entstehen, die durch geeignete Reagenspapiere nachweisbar sind. Als Beispiele seien genannt:

Abspaltung von Essigsäure aus O-Acetyl-Verbindungen durch Erhitzung (105 °C) mit H₂C₂O₄·2 H₂O. — Abspaltung von Salpetriger Säure aus N-Nitroso-diphenylamin bei Erhitzung (100 °C) mit MnSO₄·4 H₂O oder H₂C₂O₄·2 H₂O. — Abspaltung von H₂S aus Thioharnstoff bei Erhitzung (100 °C) mit MnSO₄·4 H₂O oder H₂C₂O₄·2 H₂O. Bei Derivaten des Thioharnstoffes (Allyl- und Acetylthioharnstoff, Thiosemicarbazid und Diphenylthiocarbazon) ist zur hydrolytischen Abspaltung von H₂S Erwärmung auf 130 °C erforderlich. — Abspaltung von Formaldehyd und Ammoniak aus Hexamethylen-tetramin bei Erhitzung (100 °C) mit MnSO₄·4 H₂O oder MnSO₄·H₂O. — Abspaltung von Formaldehyd aus Hexamethylen-tetramin bei Erhitzung (100 °C) mit H₂C₂O₄·2 H₂O. — Abspaltung von Formaldehyd und Acetaldehyd aus Cholinchlorid bei Erhitzung (180 °C) mit MnSO₄·H₂O. — Abspaltung von Salicylaldehyd aus Helicin bei Erhitzung (105 °C) mit MnSO₄·4 H₂O oder MnSO₄·H₂O. — Abspaltung von Salicylaldehyd aus Salicin (mit anschließ. teilweiser Autoxydation zu Salicylaldehyd) bei Erhitzung (150 °C) mit MnSO₄·H₂O. — Abspaltung von Anilin aus Aniliden aliphatischer Carbonsäuren durch Erhitzung (130 °C) mit MnSO₄·4 H₂O. — Abspaltung von Halogenwasserstoff aus aliphatischen Halogenverbindungen durch Erhitzung (220–250 °C) mit Bernsteinsäure oder Phthalsäure. — Abspaltung von Schwefeliger Säure aus aromatischen Sulfosäuren durch Erhitzung (230 °C) mit Bernsteinsäure oder Phthalsäure. — Abspaltung von Methyl- oder Äthylalkohol (mit anschließ. teilweiser Autoxydation zu CH₂O bzw. CH₃CHO) aus N-Methyl- bzw. N-Äthyl-Verbindungen durch Erhitzung (220 °C) mit

Bernsteinsäure oder Phthalsäure. — Abspaltung von Acetaldehyd (über primär gebildetes Äthylenglykol) durch Erhitzung (220 °C) von Alkalisalzen der Äthylendiamin-tetraessigsäure mit Bernsteinsäure oder Phthalsäure. — Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Mercapto-Verbindungen durch Erhitzung (130 °C) mit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder Erhitzung (200 °C) mit Bernsteinsäure oder Phthalsäure.

Pyrohydrolysen von organischen Verbindungen können auch bei deren trockenen Erhitzung an der Luft ohne Zusatz von wasserabspaltenden Verbindungen eintreten. In diesem Falle bewirkt thermisch abgespaltenes Wasser die Hydrolyse von noch unverändertem Ausgangsmaterial oder Spaltprodukten desselben. Auf diesen Effekt ist die Bildung charakteristischer flüchtiger Verbindungen beim trockenen Erhitzen organischer Verbindungen zurückzuführen; z. B. Bildung von Salicylaldehyd aus Helicin und Salicin; Formaldehyd und Essigsäure aus Methyl- bzw. Acetylcellulose; Halogenwasserstoff aus organischen Halogenverbindungen usw.

Es wurde gefunden, daß sich auf Pyrohydrolysen einige neue selektive Nachweise organischer Verbindungen bzw. darin enthaltener funktioneller Atomgruppen begründen lassen, die in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse mit kleinen Substanzmengen schnell ausführbar sind.

Eingegangen am 27. Februar 1958 [Z 580]

Versamlungsberichte

GDCh-Ortsverband Kiel

am 11. Februar 1958

W. JOST, Göttingen: *Schnelle Gasreaktionen in Detonationen und Flammen.*

Die in Göttingen benutzten Methoden zur Untersuchung von Gasreaktionen unter extremen Bedingungen sind weiter entwickelt worden. Die Untersuchung des Zündvorgangs von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen u. a. durch adiabatische Kompression wurde zu einer leistungsfähigen Meßmethode ausgebaut. Es wurde an die Grenze des festigkeitsmäßig möglichen gegangen. Neuartige Werkstoffe erlaubten eine sehr schnelle Verdichtung, extrem kurzes Abbremsen und absolut zuverlässige Dichtung ohne Schmiermittel. In diesen Versuchen wurde der Bereich von $\sim 10^{-2}$ bis $\sim 10^{-4}$ sec Reaktionsdauer erschlossen. Für den gleichen Zweck wurde ein Stoßwellenrohr weiter ausgebaut. Hier konnte Vortr. zeigen, daß, entgegen sonstigen andersartigen Beobachtungen, die erhaltenen Zündtemperaturen mit den nach klassischen Methoden erhaltenen vergleichbar sind. Die Methode überdeckt sich im Anwendungsbereich etwas mit der vorausgehenden, führt aber herunter zu Induktionszeiten bis $\sim 10^{-6}$ sec (im Prinzip auch noch weiter). Für noch kürzere Reaktionszeiten werden Detonationen benutzt, wo bis unter 10^{-6} sec gemessen werden kann (bei schnellen Detonationen unter Atmosphärendruck liegen die Reaktionszeiten unter 10^{-7} sec, wo aus rein geometrischen Gründen eine Auflösung nicht mehr möglich ist).

Völlig ebene Flammen von ca. 22 cm Durchmesser und Dicken der Brennzonen bis > 1 cm können jetzt so gut stationär gemacht werden, daß eine detaillierte Ausmessung der Struktur und damit der Reaktionsgeschwindigkeit möglich ist. Dies entspricht Reaktionszeiten bis herauf zu $\sim 10^{-2}$ sec, also in der Zeit mit denen nach der Methode der adiabatischen Verdichtung vergleichbar, aber von völlig verschiedenem Mechanismus. Bei diesen ist nämlich der Anlaufvorgang beteiligt, bei jenen die voll ausgebildete Reaktion maßgebend. Bei Überdrucken bis zu 25 atm stationär brennende Flammen wurden, im Hinblick auf die Kinetik untersucht.

[VB 16]

GDCh-Ortsverband Marburg-L.

am 7. Februar 1958

U. F. FRANCK, Darmstadt: *Elektrochemische Modelle zur Nervenregnung und zur Spannungserzeugung in elektrischen Fischen.*

Vom Standpunkt der Thermodynamik stellen alle lebenden Organismen „offene“ Systeme dar. Sie verhalten sich in dynamischer Hinsicht gegenüber äußeren Einflüssen (Reizen bzw. vorübergehenden Störungen) analog wie nichtlebende offene Systeme. Solche sind deshalb als Modelle für biologische Reaktionssysteme geeignet.

Enthalten offene Systeme instabile stationäre Zustände, so ergibt sich eine Anzahl typischer Verhaltensweisen, wie z. B. „Erregbarkeit“, Rhythmizität, Ausbreitungserscheinungen usw., die in biologischen Objekten eine entscheidende funktionelle Rolle spielen, die aber auch in der nichtlebenden Natur in analoger Weise beobachtet werden können. Hierauf beruht die Möglichkeit, biologische Vorgänge, insbesondere erregungsphysiologische Erscheinungen, modellmäßig zu studieren. Für die Nervenregnung und -leitung wurden hierfür von W. Ostwald elektrochemische Anordnungen vorgeschlagen, die von R. Lillie vom physiologischen und von K. F. Bonhoeffer vom physikalisch-chemischen Standpunkt eingehend untersucht wurden. An Hand von derartigen Modellen, die aus Kobalt in Chromsäure, Eisen in Schwefelsäure, Gold in Salzsäure u. a. bestehen, wurden typische erregungsphysiologische Vorgänge hinsichtlich ihres Mechanismus gedeutet und ihre Funktion demonstriert. Dies wurde speziell für den Vor-

gang der saltatorischen Nervenleitung, die rhythmischen Erscheinungen der Sinnesrezeptoren, die Koordinierung von motorischen Einheiten in den Muskeln bzw. den elektrischen Organen elektrischer Fische sowie die Synchronisationserscheinungen elektroencephalologischer Vorgänge im einzelnen dargelegt. [VB 14]

Symposium der Biochemical Society über „Glutathion“

London, 15. Februar 1958

Das einzige in höherer Konzentration vorkommende Tripeptid Glutathion war bereits 1953 der Gesprächsstoff eines Symposiums in den USA; hierüber ist in dieser Zeitschrift berichtet worden¹). Über die neuerliche Veranstaltung sei an Hand der Vortragsauszüge kurz referiert.

Glutathion ist in der Lage, seinen γ -gebundenen Glutaminyrest enzymatisch auf Wasser (Hydrolyse) oder Amino-Gruppen anderer Aminosäuren (Transpeptidierung) zu übertragen (F. A. Isherwood, P. C. Jocelyn). Zusätzlich zu dieser Art der Abspaltung durch γ -Glutamyl-transferase existiert noch eine weitere enzymatische, bei der der Glutamyl-Rest in Form von Pyrrolidon-carbonsäure frei wird. Die Synthese des Gluthions verläuft enzymatisch in zwei Stufen (Bildung von γ -Glutamylcystein, Reaktion mit Glycin zu Glutathion), die beide der Energielieferung durch ATP bedürfen und in ihrem Mechanismus auch in den letzten Jahren eingehender untersucht wurden.

An der biologischen Funktion des Gluthions ist hauptsächlich seine SH-Gruppe beteiligt. Bekannt ist seine Rolle als Coenzym der Milchsäure-Bildung aus Methylglyoxal. Hierbei wird der Ketoaldehyd am SH als Halbmercaptal angelagert, das dann eine intramolekulare Wasserstoff-Übertragung zu S-Lactoyl-glutathion erleidet. Neuerdings wurde nun erkannt, daß auch die enzymatische Oxydation des Formaldehyds am Glutathion (GSH) stattfindet, indem die Verbindung $\text{G-S-CH}_2\text{OH}$ zu G-S-CHO dehydriert wird²). Besonderes Augenmerk hat man auf Enzyme verschiedener Herkunft gerichtet, die das Redoxgleichgewicht $2\text{GSH} \rightleftharpoons \text{GS-SG}$ einstellen. Bei solchen GSH-Reduktasen sind TPN und DPN als Coenzyme beteiligt. Dieses System scheint in der lebenden Zelle eine wichtige Rolle zu spielen. Auf die Konzentration an Glutathion haben Vitamin B₁ und Thyroxin Einfluß. Mit Dehydroascorbinsäure-Reduktase gekuppelt, bildet die GSH-Reduktase im Pflanzengewebe eine wirksame Elektronentransportkette (L. W. Mapson).

In der Augenlinse, die eine hohe Glutathion-Konzentration aufweist, wurde erstmalig eine dem Glutathion analoge Verbindung, „Ophthalminsäure“ entdeckt (S. G. Valey). Sie unterscheidet sich durch den Gehalt an α -Amino-buttersäure an Stelle des Cysteins. In kleinerer Menge wurde ferner „Norophthalminsäure“ (γ -Glutaminyl-alanyl-cystein) entdeckt. Die erstere vermag kompetitiv die enzymatische Glutathion-Synthese durch Linsenextrakte zu hemmen. Auch bei der Glyoxalase-Reaktion wirkt sie als starkes Anticoenzym.

Mit einem Vortrag über die Strahlenschutzwirkung fand die Veranstaltung ihr Ende. Nicht nur Glutathion, sondern viele SH-Verbindungen, aber auch S-freie (Cyanid, Azid, 5-Hydroxytryptamin, Adrenalin und Histamin) entfalten eine Schutzwirkung. Es erschien dem Vortragenden (D. B. Hope) unwahrscheinlich, daß die schwefelhaltigen Verbindungen ihre Wirkung durch Abfangen freier Radikale oder Verminderung der Sauerstoff-Konzentration im Gewebe entfalten. Er wies auf die allen schützenden Substanzen gemeinsame sedative Wirkung hin, die mit einer Senkung der Körpertemperatur verbunden ist. [VB 15]

¹) Th. Wieland, diese Ztschr. 66, 34 [1954].

²) P. Strittmatter u. E. G. Ball, J. biol. Chemistry 213, 445 [1953].