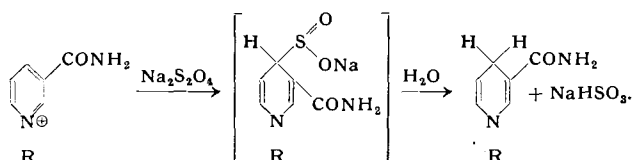


Zum Mechanismus der Reduktion von Pyridiniumsalzen mit Natriumdithionit

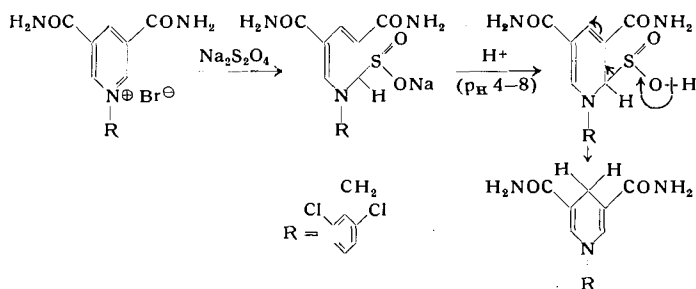
Isolierung eines kristallinen Intermediärproduktes

Von Prof. Dr. K. WALLENFELS und Dipl.-Chem. H. SCHÜLY
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Die Reduktion von DPN⁺*) und anderen Pyridiniumsalzen mit Na₂S₂O₄ führt bekanntlich zu DPNH bzw. den entspr. anderen Dihydropyridinen. Diesen kommt nach Karrer¹⁻³) die ortho-, nach anderen Autoren^{4, 5}) die para-Dihydro-Struktur zu. Bei dieser Reaktion wurde schon frühzeitig die intermediäre Bildung einer tiefgelb bis orange gefärbten Lösung beschrieben. Die tief-farbige Intermediärstufe wurde lange Zeit für ein Semichinon gehalten und von Yarmolinsky und Colowick⁶) beim DPN⁺ auf Grund spektroskopischer Befunde ohne Isolierung als Addukt des Sulfinat-Anions an das Pyridiniumsalz gedeutet. Die Bildung von DPNH wurde daher wie folgt formuliert:



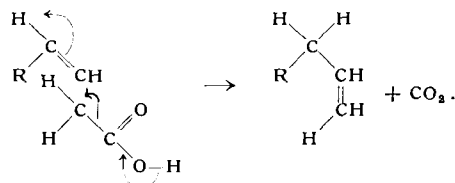
Durch Behandlung mit NaBH₄ konnten wir in den letzten Jahren aus verschiedenen Pyridiniumsalzen Dihydro-pyridine gewinnen, welche sich von den Dithionit-Produkten in charakteristischer Weise unterscheiden⁷). Insgesamt haben wir nun acht derartige Isomerenpaare in Händen, denen o- bzw. p-Dihydropyridin-Struktur zukommt. Von Pyridiniumsalzen verschiedener Substitution wurden kristalline Anionenaddukte mit CN⁻, O₂NCH₂⁻,



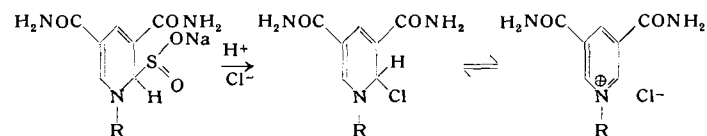
R-S⁻, HSO₃⁻, J⁻, Br⁻, F⁻ u. a. hergestellt, die je nach Anion spektroskopisch dem o- bzw. p-Typ entsprechen. Aus N₁-(2,6-Dichlorbenzyl)-3,5-biscarbamyl-pyridiniumbromid konnten wir nun durch Behandlung mit Na₂S₂O₄ ein kristallines Sulfinat-Addukt gewinnen, dem tatsächlich nach der Elementaranalyse

eine Zusammensetzung analog der von Colowick vorgeschlagenen instabilen Intermediärverbindung der DPN⁺-Reduktion zukommt. Auf Grund des Absorptionsspektrums ist die Verbindung aber ein Derivat des o-Dihydropyridins, während die daraus durch Hydrolyse entstehende Dihydro-Verbindung zweifellos die p-Dihydro-Struktur aufweist. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich durch vorstehenden Reaktionsmechanismus beseitigen.

Bei mäßiger Säureeinwirkung (pH 4-8) hinterläßt der Schwefel beim Zerfall des Adduktes das Elektronenpaar am Pyridin-Ring; mit ihm wird die C₂-C₃-Doppelbindung gebildet und gleichzeitig ein Proton in p-Stellung aufgenommen. Dieser Mechanismus entspricht vollkommen demjenigen, der von Arnold, Elmer und Dodson^{8, 9}) für die Decarboxylierung von β-γ-ungesättigten Carbonsäuren vorgeschlagen wurde:



Bei Einwirkung von konz. HCl auf unser Addukt findet die Reduktion nicht statt. Die Verbindung zerfällt dann unter Protonierung am Schwefel und Aufnahme des Anions (Cl⁻) am C₂. Wir isolieren unter diesen Bedingungen in guter Ausbeute das Cl⁻-Addukt der oxydierten Stufe, welches sich zum Pyridiniumsalz umlagert:



Von den heftig diskutierten beiden Möglichkeiten der Reduktion der Pyridiniumsalze – Addition des Wasserstoffs in o- oder p-Stellung zum Ringstickstoff – wählt die Natur demnach den Kompromiß: Addition eines Anions in ortho- und Aufnahme eines Protons beim Zerfall des Adduktes in para-Stellung.

Eingegangen am 2. Juli 1958 [Z 638]

*) DPN⁺ = Diphosphopyridiniumnucleotid (Cozymase); DPNH = Enzymatisch aktives Reduziertes DPN⁺. – ¹) P. Karrer, G. Schwarzenbach, F. Benz u. U. Solmssen, Helv. chim. Acta 19, 811 [1936]. – ²) P. Karrer, Festschrift Prof. A. Stoll, Birkhäuser, Basel 1957. – ³) H. Kühnis, W. Traber u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 40, 751 [1957]. – ⁴) S. P. Colowick, M. E. Pullmann u. A. San Pietro, J. biol. Chemistry 206, 129 [1954]. – ⁵) D. Mauzerall u. F. H. Westheimer, J. Amer. chem. Soc. 77, 2261 [1955]. – ⁶) M. B. Yarmolinsky u. S. P. Colowick, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 20, 177 [1956]. – ⁷) K. Wallenfels u. H. Schüly, diese Ztschr. 67, 517 [1955]. – ⁸) R. T. Arnold, O. C. Elmer u. R. M. Dodson, J. Amer. chem. Soc. 72, 4359 [1950]. – ⁹) Wir danken Prof. C. Grob, Basel, für diesen Hinweis.

Versamlungsberichte

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 22. Mai 1958

ULRICH HOFMANN, Darmstadt: Über die Chemie der Oberfläche der Tonminerale.

Durch Untersuchungen, an denen Armin Weiß besonderen Anteil hatte, konnten einige charakteristische Reaktionen der Oberfläche der Tonminerale aufgeklärt werden.

Bei Illit und grobkristallinen Glimmern sind die austauschfähigen Kationen in gleicher Weise und entsprechenden Mengen an die Basisflächen der Kristalle gebunden wie die Kalium-Ionen zwischen den Silicat-Schichten im Innern der Kristalle. Bei der Montmorillonit-Gruppe sind auch die Kationen zwischen den Silicat-Schichten austauschbar. Ihre Dichte und ihre Art regieren den Verlauf der innerkristallinen Quellung. Bei geeigneten organischen Ammonium-Ionen tritt die Quellung auch in unpolaren Lösungsmitteln ein. Die Beobachtung, daß die röntgenographisch meßbare Quellung von hochmolekularem Polyphosphat und von Desoxyribonucleinsäure in Abhängigkeit von den Kationen ähnlichen Gesetzen folgt¹⁾, dürfte allgemeineres Interesse verdienen.

¹⁾ Armin Weiß, Chem. Ber. 91, 487 [1958].

Es gelang, die Anordnung der Kohlenwasserstoff-Ketten der Ammonium-Ionen zwischen den Silicat-Schichten durch Messung des Schichtabstandes und der Dichte der Ionen zu bestimmen. Am Rande der Silicat-Schichten können aus der Oktaederschicht OH-Ionen gegen F-Ionen und H₂O-Molekeln gegen NH₃-Molekeln ausgetauscht werden. SiOH-Gruppen am Rande tauschen in wasserfreien Natriumäthylat-Lösungen die H-Ionen gegen Na-Ionen aus.

Die Messung der Oberfläche aus der Adsorption von N₂ (BET) und aus der Adsorption von Phenol in Dekan bestätigte, daß bei Kaolinit die eine Basisfläche von OH-Ionen einer Oktaederschicht gebildet wird, die gegen F-Ionen ausgetauscht werden können, und macht es wahrscheinlich, daß die austauschfähigen Kationen an der anderen Basisfläche, in der eine Tetraederschicht liegt, gebunden sind. Zugleich konnte dadurch die Dicke der Kristallplättchen bei charakteristischen Kaolinen und Illiten ermittelt werden. Die Verflüssigung einer steifen Kaolinmasse zum Gießschlicker verläuft in stöchiometrischer Reaktion durch Fällung der Ca-Ionen mit Soda, aber auch mit den neutral reagierenden Lösungen von Na₂C₂O₄ oder NaF, unter Eintausch von Na-Ionen. Der Verflüssigung einer Kaolinmasse parallel geht die Aufteilung eines Montmorillonit-Kristalls durch innerkristalline Quellung beim Eintausch von Na-Ionen. [VB 72]