

Hydrierungen mit Ammoniak und Chlor

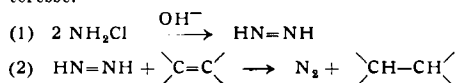
Von Dozent Dr. ERNST SCHMITZ
und Dipl.-Chem. R. OHME

Institut für Organische Chemie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

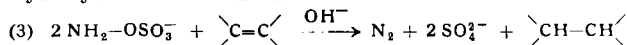
Alkalische Lösungen von Chloramin zerfallen unter Stickstoff-Entwicklung. Bereits F. Raschig vermutete dabei das intermediäre Auftreten von Diimid (Gl. 1)¹⁾. Nachdem kürzlich S. Hünig²⁾ und E. J. Corey³⁾ über die hydrierende Wirkung des Diimids berichtet haben, lag es nahe, die Hydrierung von C-C-Mehrfachbindungen mit Hilfe von Chloramin zu versuchen.

Undecylensäure (I) wurde in alkalischer Lösung mit 4 Molen Chloramin versetzt. Nach Beendigung der N₂-Entwicklung war I zu 80 % zur Undecansäure hydriert. Unter den gleichen Bedingungen gab Zimtsäure Hydrozimtsäure (Ausb. 50 %, Fp und Misch-Fp 46–48 °C). Maleinsäure ergab Bernsteinsäure (Fp 184 °C).

Bei der Chloramin-Zersetzung wird also offenbar Diimid als Zwischenstufe durchlaufen. Wegen des überraschend glatten Verlaufes besitzen die Hydrierungen mit Chloramin präparatives Interesse.



Die gleiche Hydrierwirkung besitzen alkalische Lösungen von Hydroxylamin-O-sulfonsäure:



Wir haben so z. B. Zimtsäure zu Hydrozimtsäure (Ausb. 70 %) und Butindiol zu Butendiol (Ausb. 33 %) hydriert.

Eingegangen am 27. Oktober 1961 [Z 159]

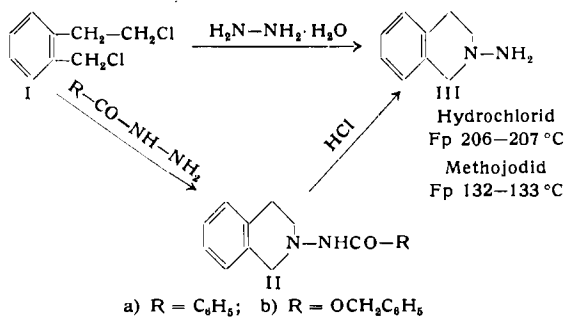
¹⁾ F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie, Leipzig-Berlin 1924, S. 74. — ²⁾ S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Tetrahedron Letters 1961, 353. — ³⁾ E. J. Corey, W. L. Mock u. D. J. Paslo, ebenda 1961, 347. Die Autoren hydrierten mit Hydrazin und einem Oxydationsmittel. Vgl. auch E. E. van Tamelen u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 83, 3725; 3729 [1961].

Darstellung von N-Amino-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin und seine Oxydation

Von Dr. E. HÖFT und Prof. Dr. A. RIECHE

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Durch Reaktion von o-(β-Chloräthyl)-benzylchlorid (I) mit 25-proz. Hydrazinhydrat wird N-Amino-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin (III) gebildet (Kp_{0,02} 70–73 °C, Fp 37–40 °C, Ausb. 54 %).



Das Hydrochlorid von III wurde außerdem durch salzsaure Spaltung des aus I und Benzhydrazid gebildeten 2-(N-Benzamido)-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin (IIa, Fp 198–200 °C) und des aus I und Carbobenzoxymethyldiazin erhaltenen 2-(N-Carbobenzoxymethoxyamino)-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin (IIb, Fp 145 bis 146 °C) dargestellt.

III gibt als N,N-disubstituiertes Hydrazin-Derivat mit aromatischen Aldehyden die entspr. Hydrazone (p-Nitrobenzal-Verbindung, Fp 116–117 °C; p-Phenylbenzal-Verbindung, Fp 128–129 °C).

Beim Stehen an der Luft, rascher beim Schütteln der benzolischen Lösung mit Sauerstoff unter UV-Belichtung, bildet sich aus III das von Schmitz¹⁾ beschriebene symm. Tetrazin IV. IV entsteht ferner bei der Oxydation von III mit H₂O₂, HgO oder Jodlösung.

Eingegangen am 28. Oktober 1961 [Z 156]

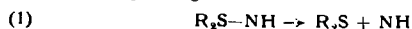
¹⁾ E. Schmitz, Chem. Ber. 91, 1495 [1958].

Nachweis von Diimin beim Alkali-Zerfall der Hydroxylamin-O-sulfonsäure

Von Prof. Dr. R. APPEL und Dr. W. BÜCHNER

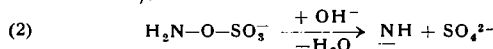
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die thermische Zersetzung von Diäthylsulfimin, (C₂H₅)₂SNH, ergibt u. a. Äthylen und Äthan. Dabei dürfte Äthylen durch Hofmann-Eliminierung, Äthan durch Hydrierung von Äthylen entstanden sein. Als Wasserstoff-Überträger vermuteten wir durch rückläufige Spaltung des Sulfimins nach



gebildete Imin-Radikale¹⁾.

Die intermediäre Existenz von Imin-Radikalen wird auch bei der alkalischen Zersetzung der Hydroxylamin-O-sulfonsäure angenommen^{2–6)}:



Einen Beweis für beide Anschauungen erhofften wir durch Umsetzung von Olefinen mit den nach Gl. (2) erzeugten NH-Radikalen zu erbringen.

Wir fanden, daß Äthylen, Cyclohexen und Fumarsäure tatsächlich Wasserstoff anlagern, wenn Hydroxylamin-O-sulfonsäure zu alkalischen, wäßrigen oder methanolischen Lösungen der Olefine gefügt wird. Die Ausbeuten an hydrierten Produkten betragen bei stöchiometrischer Anwendung der Hydroxylamin-O-sulfonsäure bis zu 40 %. In Abwesenheit von Olefinen konnte in dem Zersetzungsgas neben N₂, N₂O und NH₃ auch Wasserstoff festgestellt werden.

Über Hydrierungen mit dem aus Hydrazin durch vorsichtige Oxydation hergestellten Diimin, N₂H₂, wurde erst kürzlich von S. Hünig⁷⁾ und von E. J. Corey⁸⁾ berichtet. Neben dem gemessenen Zerfall des N₂H₂ in gleiche Teile Stickstoff und Wasserstoff⁹⁾ stellt besonders die beobachtete cis-Addition an die Dreifachbindung der Phenylpropolsäure über eine Zwischenstufe vom Typ I einen eindeutigen Beweis für die intermediäre Existenz des Diimins dar.

Überraschenderweise konnten wir unter den Reaktionsprodukten der mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure hydrierten Phenylpropolsäure neben Hydrozimtsäure ebenfalls nur cis-Zimtsäure nachweisen. Danach dürfte es sich bei dem hydrierenden Agens um Diimin handeln.

Demgegenüber führte uns die Umsetzung von Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit ausgeprägt nucleophilen Thioäthern – hierbei entstehen Sulfimine⁴⁾ – zu der Auffassung, daß beim Alkali-Zerfall zunächst NH-Radikale entstehen. Die naheliegende Frage, ob das Diimin tatsächlich auf dem Wege über monomere Imin entstanden ist, bedarf zur Klärung weiterer Experimente.

Professor Dr. S. Hünig danken wir für die Überlassung einer Vor-schrift zum Nachweis geringer Mengen trans-Zimtsäure neben Phenylpropolsäure.

Eingegangen am 13. November 1961 [Z 170]

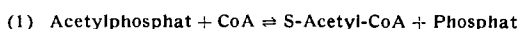
¹⁾ R. Appel u. W. Büchner, Chem. Ber., im Druck. — ²⁾ F. Sommer, O. F. Schultz u. M. Nassau, Z. anorg. allg. Chem. 147, 142 [1924]. — ³⁾ H. E. M. Specht, A. W. Browne u. K. W. Sherk, J. Amer. chem. Soc. 61, 1083 [1939]. — ⁴⁾ R. Appel, W. Büchner u. E. Guth, Liebigs Ann. Chem. 618, 53 [1958]. — ⁵⁾ U. Wannagat u. R. Pfeifferschneder, Z. anorg. allg. Chem. 297, 151 [1958]. — ⁶⁾ Siehe auch H. J. Matsuguma u. L. F. Audrieth, J. inorg. nucl. Chem. 12, 186 [1959]. — ⁷⁾ S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Tetrahedron Letters 1961, 353. — ⁸⁾ E. J. Corey, W. L. Mock u. D. J. Paslo, Tetrahedron Letters 1961, 347. — ⁹⁾ Siehe auch F. Raschig: Schwefel- und Stickstoffstudien, Verlag Chemie, Leipzig-Berlin 1924, S. 196.

Kristallisation von Phosphotransacetylase aus Clostridium kluveri

Von Dr. H.-U. BERGMAYER, H. KLOTZSCH
und G. LANG

Biochemische Abteilung Tützing der Fa. C. F. Boehringer & Soehne
GmbH., Mannheim

E. R. Stadtman¹⁾ berichtete 1952 über die Anreicherung des Enzyms Phosphotransacetylase (PTA) aus zellfreien Extrakten von Clostridium kluveri. Das Enzym katalysiert die Reaktion



Es ist uns gelungen, das Enzym in kristalliner Form zu erhalten, wenn wir Clostridium kluveri in einem crotonsäure-haltigen Nährmedium züchteten und so besonders hoch aktives Material erhielten. In Anlehnung an das Verfahren von Stadtman extrahieren wir mit Phosphat-Puffer, fraktionieren mit Alkohol und mit Ammoniumsulfat. Nach Dialyse und Chromatographie an DEAE-Cellu-

lose kristallisiert das Enzym aus Ammoniumsulfat-Lösung. Die Kristalle bestehen aus Nadeln von ca. 5 μ Länge und 1 μ Breite.

Wir messen die Aktivität der PTA gemäß Gl. (1) optisch bei 233 m μ an der Extinktion des gebildeten S-Acetyl-CoA²⁾. Das kristallisierte Enzym katalysiert die Bildung von 1900 μ Mol S-Acetyl-CoA/min·mg bei $p_H = 7,1$ und 25 °C.

Ausführliche Beschreibung der Züchtung von *Cl. kluyveri*, der Isolierung des Enzyms und kinetische Daten folgen in einer späteren Veröffentlichung.

Eingegangen am 17. November 1961 [Z 169]

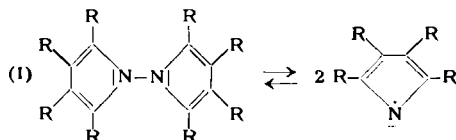
¹⁾ E. R. Stadtman, J. biol. Chemistry 196, 527 [1952]. — ²⁾ W. Seubert, unveröffentlicht.

1.1'-Bis-pyrryle, 1.1'-Bis-imidazole und ihre Dissoziation in Radikale

Von Dr. HERBERT ZIMMERMANN,
Dipl.-Chem. H. BAUMGÄRTEL und Dipl.-Chem. F. BÄCKE
Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Von R. Kuhn und H. Kainer¹⁾ wurde durch Dehydrierung von 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol mit Bleidioxid in benzolischer Lösung das Radikal 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrryl erhalten. Es konnten Präparate hergestellt werden, in denen das Radikal zu 2 bis 4 % angereichert war. Die benzolischen Radikal-Lösungen sind bei Zimmertemperatur tiefrot und entfärben sich beim Abkühlen. Kuhn und Kainer nahmen an, daß in Lösung ein reversibles Gleichgewicht zwischen dem Radikal und seinem Dimerisationsprodukt 1.1'-Bis-(2.3.4.5-tetraphenyl-pyrryl) besteht.

Infolge der geringen Ausbeute und der Unbeständigkeit des Radikals, war es nicht möglich, die Existenz des Gleichgewichts (1) durch physikalische Messungen zu sichern.



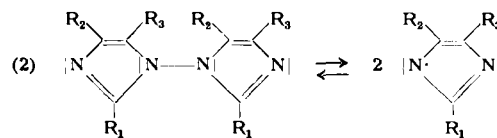
Wir versuchten deshalb, das Dimerisationsprodukt durch Umsetzung des Kaliumsalzes von 2.3.4.5-Tetraphenylpyrrol mit Chlor in ätherischer Lösung unter Stickstoff-Atmosphäre direkt darzustellen. Dabei wurden Präparate erhalten, welche 1.1'-Bis-(2.3.4.5-tetraphenyl-pyrryl) zu 60–80 % angereichert enthielten. Das reine Dimerisationsprodukt ließ sich bisher nicht in Substanz isolieren.

Auf diesem Weg gebildetes 1.1'-Bis-(2.3.4.5-tetraphenyl-pyrryl) steht in Lösung im Gleichgewicht mit 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrryl. Das Radikal ist auf Grund des Absorptionsspektrums identisch mit dem Radikal, welches von R. Kuhn und H. Kainer erhalten wurde. Die Existenz des Gleichgewichts wurde mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes aus der Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsbanden bewiesen. Die Gleichgewichtskonstante bei 20 °C für Toluol als Lösungsmittel beträgt $k = 3,8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Aus der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden wurde die Dissoziationsenthalpie des Dimeren zu $\Delta H = + 14$ kcal/Mol ermittelt.

Die vorstehenden Reaktionen wurden auf Imidazol-Derivate übertragen. Durch Dehydrierung von 2.4.5-Triphenyl-imidazol mit Bleidioxid in benzolischer Lösung wurde in geringer Menge das violettrot gefärbte Radikal 2.4.5-Triphenyl-imidazol gebildet, welches im Gleichgewicht steht mit 1.1'-Bis-(2.4.5-triphenyl-imidazol). Das Dimerisationsprodukt konnte ebenfalls direkt dargestellt werden durch Umsetzung des Kaliumsalzes von 2.4.5-Triphenyl-imidazol mit Jod in ätherischer Lösung unter Stickstoffatmosphäre. Die Substanz ließ sich isolieren (Fp 196 °C). Die Reaktion nach Zerewitinoff auf aktiven Wasserstoff verläuft negativ, wodurch Verknüpfung in 1.1'-Stellung angezeigt wird.

Auf gleichem Weg wurden 1.1'-Bis-(2-p-tolyl-4.5-diphenyl-imidazol) (Fp 190 °C) und 1.1'-Bis-(2-p-methoxyphenyl-4.5-diphenyl-imidazol) (Fp 146 °C) dargestellt. Die Substanzen stehen in Lösung im Gleichgewicht mit den Radikalen 2-p-Tolyl-4.5-diphenyl-imidazol und 2-p-Methoxyphenyl-4.5-diphenyl-imidazol. Die Radikale sind violett bzw. blau gefärbt.

Aus Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden ergeben sich die Gleichgewichtskonstanten und Dissoziationsenthalpien für Gl. (2) in Toluol als Lösungsmittel:



$R_1 = R_2 = R_3 = \text{Phenyl}$: $k = 0,95 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bei 90 °C;
 $\Delta H = + 19$ kcal/Mol

$R_1 = \text{p-Tolyl}$ } $k = 1,7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bei 90 °C;
 $R_2 = R_3 = \text{Phenyl}$ } $\Delta H = + 15$ kcal/Mol
 $R_1 = \text{p-Methoxy}$ } $k = 4,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bei 60 °C;
 $R_2 = R_3 = \text{Phenyl}$ } $\Delta H = + 14$ kcal/Mol

Die Existenz weiterer Radikale, z. B. 2-Phenyl-4.5.9'-10'-phenanthreno-imidazol und 2.4.5-Tri-p-tolyl-imidazol, wurden nachgewiesen.

Eingegangen am 20. November 1961 [Z 168]

¹⁾ R. Kuhn u. H. Kainer, Biochim. biophysica Acta 12, 325 [1954].

Literatur

Methods of Biochemical Analysis, Bd. VIII, herausgeg. von David Gluck. Interscience Publishers, Inc., New York-London 1960. 1. Aufl., IX, 400 S., zahlr. Abb., geb. \$ 10.—.

Der vorliegende 8. Band der Serie „Methods of Biochemical Analysis“ ist vorwiegend den Fortschritten in der Methodik und in der apparativen Ausrüstung der biochemischen Forschung gewidmet. Im einzelnen werden folgende Spezialmethoden abgehandelt:

1. A. T. James: Qualitative und quantitative Bestimmung von Fettsäuren durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie.
2. Aurin M. Chase: Die Bestimmung von Luciferin und Luciferase.
3. Paul Talalay: Enzymatische Analyse von Steroid-Hormonen.
4. J. E. Scott: Die Verwendung aliphatischer Ammoniumsalze bei der Bestimmung von sauren Polysacchariden aus Geweben.
5. M. W. Whitehouse und F. Zilliken: Isolierung und Bestimmung von Neuraminsäuren (Sialinsäure).
6. Samuel Schwartz, Marie H. Berg, Irene Bossenmaier und Howard Dinsmore: Bestimmung von Porphyrinen in biologischem Material.
7. Aaron B. Lerner und M. Ruth Wright: Eine in-vitro-Bestimmung auf der Frosehhaut für Verbindungen, die ein Dunkeln oder Entfärben von Melanocyten bewirken.
8. Charlotte Kitzinger und T. H. Benzinger: Die Methode der „Heatburst Microcalorimetry“ und die Bestimmung von Änderungen der freien Energie, Enthalpie und Entropie.

Die einzelnen Beiträge sind sehr ausführlich und verständlich, teilweise an ein Lehrbuch erinnernd, abgefaßt. Besonders lobenswert sind ein jedem Beitrag vorangestelltes Inhaltsverzeichnis und das abschließende ausführliche Literaturverzeichnis, welches im allgemeinen nur die letzten 15–20 Jahre umfaßt.

Hanns Schmitz [NB 786]

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975
Fernschreiber 04-61855 foerst heidelberg.

Telegrammanschrift: Chemieredaktion Heidelberg
© Verlag Chemie, GmbH. 1961. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. F. L. Boschke, Heidelberg; für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher 3635 · Fernschreiber 04-65516 chemieverl wnh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg