

mit Grignard-Verbindungen, wie z. B.  $\text{ClMg}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , in sehr guten Ausbeuten die entsprechenden Carbinole, die relativ leicht Wasser abgespalten. Die erhaltenen basischen Propyliden-Verbindungen können auf übliche Weise hydriert werden.

Eingegangen am 17. November 1961 [Z 172]

[1] T. Mukaiyama u. T. Hata, Bull. Chem. Soc. Jap. 34, 99 (1961).

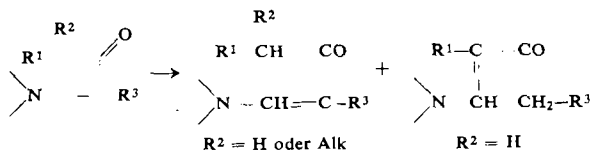
[2] W. Davies u. W. H. Perkin jr., J. Chem. Soc. (London) 121, 2203 (1922).

## Abfangen von Ketenen durch Cycloaddition an Enamine

Von Doz. Dr. G. Opitz, cand. chem. M. Kleemann und cand. chem. F. Zimmermann

Chemisches Institut der Universität Tübingen

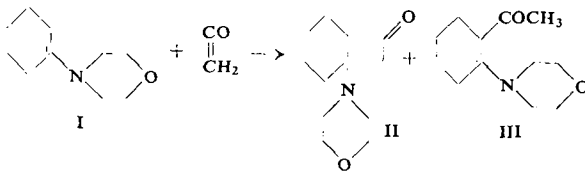
Die Synthese [1–3] von 3-Dialkylamino-cyclobutanon-Derivaten durch Cycloaddition von Ketenen an Enamine gelingt auch mit in situ erzeugten Ketenen. Besonders einfach ist es, die ätherische Lösung eines Carbonsäurechlorids ( $\text{R}_2\text{CH}\cdot\text{COCl}$ ) in das Gemisch aus Enamin und Triäthylamin zu tropfen. Die vom Triäthylamin-hydrochlorid befreite Lösung enthält die Cyclobutanon-Base. So lassen sich Ketene abfangen, die in monomerer Form schwierig oder bisher gar nicht zugänglich sind, z. B. Methylketen, Isopropylketen, Butylketen, Phenylketen, Phenoxyketen, Acetoxylketen, Chlorketen.



Als Basen eignen sich tert. Enamine aus mono- und disubstituierten Acetaldehyden. Die enolisierbaren Cyclobutanon-Basen erleiden beim Erhitzen Ringöffnung zu vinylogenen Carbonsäureamiden, während die nicht-enolisierbaren Ringbasen thermisch beständig sind.

amin gebildete 2-Äthyl-3-piperidino-cyclobutanon und das 2-Äthyl-3-piperidino-4-methyl-cyclobutanon aus 1-Piperidino-buten und Propionylchlorid/Triäthylamin. Weitere Cyclobutanon-Basen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Ringbasen zeigen im IR-Spektrum eine scharfe Carbonylbande bei  $1766\text{--}1781\text{ cm}^{-1}$ . Bei der Reaktion von 1-Morpholino-cyclohexen (I) mit Keten ist die Bildung der bicyclischen Cyclobutanon-Base II IR-spektroskopisch nachweisbar. Als Hauptprodukt findet man 1-Morpholino-2-acetylcyclohexen (III), das auch bei der Ringöffnung von II entsteht.



Die enolisierbaren Cyclobutanon-Basen reagieren unter Amin-Eliminierung zu Cyclobutenon-Derivaten.

Eingegangen am 24. November 1961 [Z 176]

[1] G. Opitz, H. Adolph, M. Kleemann u. F. Zimmermann, Angew. Chem. 73, 654 (1961).

[2] R. H. Hasek u. J. C. Martin, J. org. Chemistry, im Druck.

[3] G. A. Berchtold, Privatmitteilung durch [2].

## Verwendung von Paraffinöl bei der Herstellung von schwerem Ammoniak aus Magnesiumnitrid

Von Inge Melczynski [1]

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Ammoniak kann man aus  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  durch portionsweises Eintragen des letzteren in Wasser darstellen. Zur Herstellung von  $\text{ND}_3$  ist auch die Einwirkung von Wasserdampf auf  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  beschrieben worden [2]. Zur Darstellung größerer Mengen schweren Ammoniaks hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  in Paraffinöl zu suspendieren und schweres Wasser auf diese Suspension einwirken zu lassen. Das Verfahren kann folgendermaßen ausgeführt werden:

125–150 g  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  werden mit 500–600  $\text{cm}^3$  Paraffinöl in einem Zweiliterkolben gut vermischt. Während die Suspension mit einem Magnetrührer gerührt wird, fügt man aus einem Tropftrichter tropfenweise Wasser hinzu. Um die Reaktion in Gang zu bringen, muß am Anfang eine größere Menge Wasser zugegeben werden (ca. 8  $\text{cm}^3$ ). Die Suspension erwärmt sich und fördert dadurch das Schäumen des Paraffins. Diese Wirkung kann zum Teil ausgeschaltet werden, wenn man die Flüssigkeit mit hohlen Glaskugeln bedeckt ( $\varnothing$  2–3 cm). Wasserdampf wird durch einen Rückflußkühler und ein oder zwei Kühlfallen ( $-25^\circ\text{C}$ ) zurückgehalten. Das  $\text{ND}_3$  wird in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage aufgefangen. Es ist zweckmäßig, ein Überdruckmanometer anzubringen, um plötzliche Druckschwankungen auszugleichen. Geht man von käuflichem  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  aus, so kann das als Verunreinigung auftretende  $\text{PH}_3$  durch Überleiten über einen reduzierten Ammoniak-Katalysator entfernt werden.

Eingegangen am 29. November 1961 [Z 174]

[1] Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird.

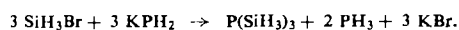
[2] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Enke, Stuttgart 1960, Bd. 1.

## Darstellung von Trisilylphosphin

Von Dr. E. Amberger und H. Boeters

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei der Umsetzung von Monobromsilan mit Kaliumphosphordihydrid im Molverhältnis 1:1 bildet sich in 55-proz. Ausbeute Trisilylphosphin:



Enamin: 1-Morpholino-isobuten

Säurechlorid	Cyclobutanon	Fp [°C]	Ausbeute [%]
Propionyl-	2.2.4-Trimethyl-3-morpholino-	38–39	
Chloracetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-chlor-	80–81	30
Phenoxyacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-phenoxy-	112–113	53
Acetoxyacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-acetoxy-	95–96	50
Phenylacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4-phenyl-		
Isobutyryl-	2.2.4.4-Tetramethyl-3-morpholino-		
		Kp <sub>0,4</sub>	
		83–85	
Diäthylacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4.4-diäthyl-	39–40	25
Diphenylacetyl-	2.2-Dimethyl-3-morpholino-4.4-diphenyl-		

Enamin: 1-Piperidino-isobuten

Phenoxyacetyl-	2.2-Dimethyl-3-piperidino-4-phenoxy-	82–83	78
Isovaleryl-	2.2-Dimethyl-3-piperidino-4-isopropyl-		
Capronsäure-	2.2-Dimethyl-3-piperidino-4-butyl-		
Stearinsäure-	2.2-Dimethyl-3-piperidino-4-hexadecyl-		

Enamin: 1-Pyrrolidino-isobuten

Propionyl-	2.2.4-Trimethyl-3-pyrrolidino-	Kp <sub>2</sub>	
Äthyl-butyl-	2.2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4-äthyl-4-butyl-	111–113	30
acetyl-			

Tabelle 1. Synthese von Cyclobutanon-Basen aus Enaminen und Säurechloriden in Gegenwart von Triäthylamin

Aus 1-Piperidino-propen entsteht mit Keten bzw. Acetylchlorid/Triäthylamin 2-Methyl-3-piperidino-cyclobutanon, das schon beim Stehenlassen in ein Gemisch aus 1-Piperidino-1-penten-3-on und 1-Piperidino-2-methyl-butenon übergeht. Analog verhalten sich das mit Propionylchlorid/Triäthylamin gebildete 2.4-Dimethyl-3-piperidino-cyclobutanon, das aus 1-Piperidino-buten und Keten bzw. Acetylchlorid/Triäthyl-

Dazu werden die Reaktionspartner und das (zunächst eingefrorene) Reaktionsmedium Dimethyläther allmählich erwärmt. Die Reaktion beginnt bei  $-120^{\circ}\text{C}$ ; sie ist bei  $-40^{\circ}\text{C}$  beendet. Äther, Phosphin und nicht umgesetztes Silylbromid können leicht durch Hochvakuumdestillation vom Trisilylphosphin abgetrennt werden.

Trisilylphosphin ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit, die sich bei Luftzutritt spontan entzündet. Im Bereich von  $-30$  bis  $+11^{\circ}\text{C}$  gilt die Dampfdruckgleichung:

$$\log p [\text{Torr}] = -(1901,8/T) + 7,792$$

Die molare Verdampfungsenthalpie beträgt  $8697 [\text{cal}\cdot\text{Mol}^{-1}]$ , der extrapolierte Siedepunkt  $114^{\circ}\text{C}$ . Die IR-Absorptionsbanden liegen bei  $2164, 1159, 884, 629, 572$  und  $458 [\text{cm}^{-1}]$ .

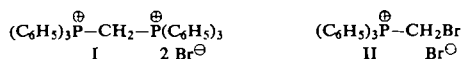
Eingegangen am 7. Dezember 1961 [Z 183]

## Brommethylenierung von Carbonyl-Verbindungen mittels Wittig-Reaktion

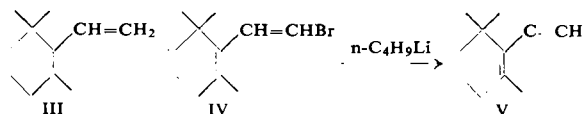
Von Dr. G. Köbrich

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

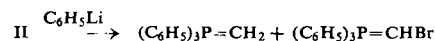
Triphenylphosphin gibt mit Methylbromid ein Gemisch aus I und II [1]. Reines II (Fp  $241-242,5^{\circ}\text{C}$ ) erhält man in 74-proz. Ausbeute aus Triphenyl-hydroxymethyl-phosphoniumbromid und Phosphorpentabromid. Beim Versuch, II einer Wittig-Reaktion nach Art der Chlormethylenierung von G. Wittig und M. Schlosser [2] zu unterziehen, bildet sich mit n-Butyllithium in Äther und Umsetzung mit  $\beta$ -Cyclocitral nicht das



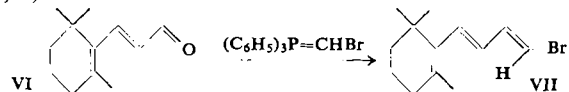
erwartete IV, sondern die Vinylverbindung III (Ausbeute 40 %,  $\lambda_{\text{max}}$ :  $233 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon$ : 3,76), mit Phenyl-lithium als Base dagegen außer Brombenzol ein Gemisch von III und IV – laut Gaschromatogramm im Verhältnis 3:2. Die polymerisa-



tionsfreudige Bromverbindung IV ( $\lambda_{\text{max}}$ :  $238,5 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon$ : 3,80) läßt sich mit n-Butyl-lithium [3] in V [4] überführen (Hg-Salz Fp  $128-129^{\circ}\text{C}$ ). Der Verbindung II wird also ein Bromkation leichter entzogen als ein Proton [5]:



Die angestrebte Brommethylenierung ist mit Lithium-piperidid [6] zu verwirklichen, welches II ganz überwiegend deprotoniert; der nachfolgende Umsatz mit  $\beta$ -Jonon (VI) ergibt die sehr zersetzliche Verbindung VII nach chromatographischer Reinigung in 70-proz. Ausbeute ( $\lambda_{\text{max}}$ :  $269 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon$ : 4,18).



Prof. G. Wittig sei für die Förderung der Arbeit herzlich gedankt.

Eingegangen am 4. Dezember 1961 [Z 177]

[1] Vgl. F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen u. N. McKelvie, J. Amer. chem. Soc. 83, 3539 (1961).

[2] Chem. Ber. 94, 1373 (1961); D. Seyferth, S. O. Grim u. T. O. Read, J. Amer. chem. Soc. 83, 1617 (1961).

[3] Vgl. bei  $\omega$ -Bromstyrol: G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1480 (1941).

[4] H. Sobotka u. J. D. Shanley, J. Amer. chem. Soc. 71, 4136 (1949).

[5] D. Seyferth et al. haben die gleiche Beobachtung gemacht (Privatmitteilung von Prof. Seyferth).

[6] Dieses liefert auch bei der Chlormethylenierung die besten Ausbeuten: G. Wittig u. M. Schlosser, unveröffentlicht. Ich danke Dr. M. Schlosser für diese Mitteilung.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### V. Internationaler Kongreß für Biochemie

Moskau, 10.-16. August 1961

Aus den Vorträgen:

#### Enzyme und Coenzyme

##### Bindung zwischen prosthetischer Gruppe (Flavin-adenin-dinucleotid) und Apoenzym bei der Succinat-Dehydrogenase

W. Ying-Lai et. al., Schanghai (China)

Aus gereinigter Succinat-Dehydrogenase erhält man durch gemeinsame Einwirkung von kristallisiertem Trypsin und Chymotrypsin ein Peptidbruchstück (FAD-Peptid), das die prosthetische Gruppe des Enzyms trägt. Während sich das Absorptionsmaximum des Flavin-mononucleotids (FMN) und des Flavin-adenin-dinucleotids (FAD) in alkalischer Lösung von  $375$  nach  $355 \text{ m}\mu$  verschiebt, bleibt das Maximum des FAD-Peptides auch bei alkalischem pH bei  $350 \text{ m}\mu$ . In  $1 \text{ N HCl}$  verschwinden die Maxima von FMN und FAD bei  $375$  und  $450 \text{ m}\mu$  und ein neues Maximum bei  $385 \text{ m}\mu$  tritt auf. Dagegen ändern sich die Maxima des FAD-Peptides bei  $350$  und  $450 \text{ m}\mu$  beim Ansäuern praktisch nicht. Dieser Einfluß der Peptidkette auf das Spektrum kann am besten durch ihre Verknüpfung mit dem Isoalloxazinring erklärt werden. Bei der Photolyse des FAD-Peptides in neutraler bzw. alkalischer Lösung entstehen Produkte, deren Absorptionsspektren denen

des Lumichroms bzw. Lumiflavins gleichen, die aber noch die Peptidkette enthalten. Hydrolyse des FAD-Peptides oder seines alkalischen Photolyseproduktes ergibt Harnstoff und eine Verbindung, deren UV-Spektrum Schultern bei  $360$  und  $305 \text{ m}\mu$  aufweist. Diese Schultern entsprechen den Absorptionsmaxima der 1.2-Dihydro-6.7-dimethyl-2-keto-1-D-ribityl-chinoxalin-3-carbonsäure oder der 1.2-Dihydro-2-keto-1.6.7-trimethyl-chinoxalin-3-carbonsäure, d. h. der alkalischen Hydrolyseprodukte von Riboflavin bzw. Lumiflavin. Daraus folgt, daß die Peptidkette im FAD-Peptid nicht in den Positionen 1, 2 oder 3 des Isoalloxazinringes gebunden sein kann. Wahrscheinlich ist sie in Position 4 gebunden.

##### Reduktion von Disulfidbindungen mit Enzymen aus Hefe

S. Black, Bethesda, Md. (USA)

Zwei Enzyme, die  $-S-S-$ Gruppen zu  $SH$ -Gruppen reduzieren, wurden aus Hefe isoliert. Ein Enzym ist eine Transhydrogenase, die Wasserstoff von der  $SH$ -Gruppe des Glutathions auf die  $-S-S-$ Gruppen einfacher Disulfide (Cystin, Oxytocin) überträgt. Das andere Enzym besteht aus zwei Proteinen und überträgt Wasserstoff von TPNH auf  $-S-S-$ Gruppen. Reduziert werden sowohl die drei Schwefelbrücken des Insulins als auch  $-S-S-$ Brücken in einfachen Disulfiden. Glutathion ist an der Reduktion mit diesem Enzym nicht beteiligt.