

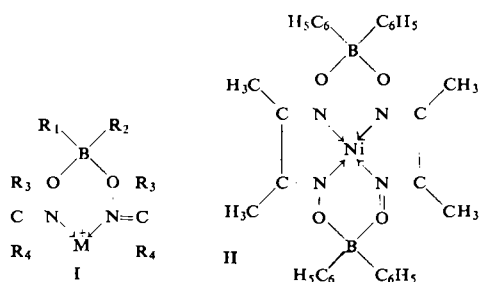
## Bor-haltige, kohlenstoff-freie Metallchelatringer

Von Priv.-Doz. Dr. F. Umland und Dipl.-Chem. D. Thierig

Institut für Anorganische Chemie der T.H. Hannover

Chelatringe mit dem Grundgerüst I erhält man durch Umsetzung von Borinsäureestern oder -anhydriden mit einigen Metallsalzen und Oximen [1].

Beispiel: Wäßrige Nickelsalzlösung, Amylalkohol und methanolische Lösungen von Dimethylglyoxim und <sup>®</sup>Flavognost (Diphenylborinsäure-aminoäthylester-Komplex [Fa. Heyl u. Co., Hildesheim]) werden 1 : 3 : 1 (Vol.) gemischt und 1 bis 2 min zum Sieden erhitzt. Es entsteht eine gelbe Lösung von II. Die Reaktion ist im mikroanalytischen Maßstab durchführbar. – Präparativ wird II besser durch kurzes Zusammenschmelzen von Nickeldimethylglyoximat mit Flavognost im Überschuß bei ca. 200 °C dargestellt. Es wird mit Benzol aus der erstarrten Schmelze extrahiert und zur weiteren Reinigung aus Methanol/Chloroform-Mischungen umkristallisiert. Man erhält je nach Mischungsverhältnis der Lösungsmittel feine gelb-orange Nadeln oder derbere rot-orange Stäbchen. II ist in unpolaren Lösungsmitteln leicht,



**M — Metall**

$R_1, R_2 =$  Aryl, Halogen (F, Cl)

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> : Alkyl, Aryl

in polaren schwer und in Wasser nicht löslich. Es wird auch nach Zugabe von Netzmitteln durch heißes Wasser nicht merklich verseift. Nach Lösen in Schwefelsäure und Neutralisieren erhält man Nickeldimethylglyoximat zurück. Beim Erhitzen auf 305–310 °C zersetzt sich II unter Dunkelfärbung.

Ähnlich sind das entspr. olivgrüne Palladium-, das violette Kupfer(II)- und das rötliche Eisen(II)-chelate zu erhalten.

Eingegangen am 16. April 1962 [Z 264]

[1] Anmerk. b. d. Korr.: G. N. Schrauzer arbeitet über ähnliche Verbb. (Chem. Ber. im Druck); Privatmitteilung.

## Umlagerungen von $\Delta^2$ -Cyclopentenyl-carbinyl-Derivaten

Von Priv.-Doz. Dr. M. Hanack und  
cand. chem. H. J. Schneider

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

$\Delta^2$ -Cyclopentenyl-carbinylamin (I;  $X = NH_2$ ) bildet bei der Umsetzung mit  $HNO_2$  (in 10-proz. Essigsäure,  $60^\circ C$ , 5 h) infolge Homoallylresonanz einen Dreiring. Erhalten werden 58 % eines Gemisches der stereoisomeren Bicyclo-[3.1.0]-hexanole-2 (II,  $X = OH$ ), 12 %  $\Delta^2$ -Cyclopentenylcarbinol (I,  $X = OH$ ) und 12 %  $\Delta^3$ -Cyclohexenol, daneben entstehen zu 18 % Acetate. Das Kernresonanzspektrum zeigt einen Dreiring, die IR-Spektren der durch präparative Gaschromatographie abgetrennten Alkohole sind identisch mit Vergleichspräparaten [1].



Zur Darstellung von I ( $X = NH_2$ ) wird  $\Delta^2$ -Cyclopentenylchlorid in wäßrigem Aceton mit KCN umgesetzt [2] und nach Entfernung des ebenfalls gebildeten  $\Delta^2$ -Cyclopentenols ( $\sim 20\%$ ) das  $\Delta^2$ -Cyclopentenitril (Ausb. 50 %;  $K_{p12}$  55–57°C) mit  $LiAlH_4$  zu I ( $X = NH_2$ ) reduziert (Ausb. 50 %;  $K_{p12}$  48–50°C). Das Amin I ( $X = NH_2$ ) war gaschromatographisch einheitlich. Benzoyl-Verbindung Fp 102–104°C.

$\Delta^2$ -Cyclopentenyl-carbinoltoluolsulfonat (I; X = OTs) reagiert bei der Solvolyse in absol. Methanol unter Zusatz von  $\text{CaCO}_3$  ebenfalls unter Dreiringbildung. Zu 80 % entsteht neben anderen Produkten ein Gemisch der stereoisomeren Bicyclo-[3.1.0]-hexanol-2-methyläther (II; X =  $\text{OCH}_3$ ),  $K_{p50}$  60°C.

Das  $\Delta^2$ -Cyclopentenylcarbinol (I;  $X = OH$ ) wurde einerseits durch Umsetzung von  $\Delta^2$ -Cyclopentenylchlorid mit Mg und Paraformaldehyd (Ausb. 20%,  $K_{p12}$  50–51°C) neben 50% Kohlenwasserstoff, andererseits durch Reduktion des  $\Delta^2$ -Cyclopentenylcarbonsäureäthylesters (I;  $X = COOC_2H_5$ ) mit  $LiAlH_4$  erhalten. 1 (X =  $COOC_2H_5$ ) ist über das Iminoäthylchlorid aus dem Nitril 1 (X = CN) zugänglich.

Das aus  $\Delta^2$ -Cyclopentenyl-carbinol erhaltene Toluolsulfonat (I; X = OTs) ist bei Zimmertemperatur flüssig; Fp 3–4 °C.

Eingegangen am 19. April 1962 [Z 271]

[1] M. Hanack u. H. Allmendinger, unveröffentlichte Versuche.

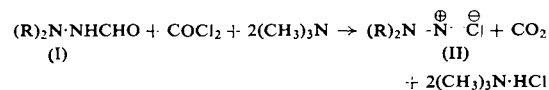
[2] Vgl. N. P. Buu-Hoi u. P. Cagniant, Bull. Soc. chim. France 12, 978 (1945).

## Über Dialkylamino-isocyanide

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. B. Föhlisch  
und cand. chem. K. Walz

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische  
Technologie der T.H. Stuttgart

Bei Untersuchungen über Säureamid-Säurechlorid-Komplexe haben wir Vertreter der bisher unbekannten Dialkylaminoisocyanide (II) synthetisiert. Einwirkung von Phosgen auf eine eisgekühlte Lösung N,N-disubstituierter Formylhydrazine (I) in Methylenchlorid in Gegenwart tert. Amine, vorzugsweise Trimethylamin, ergibt Dialkylaminoisocyanide (II: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp<sub>163</sub>°C; R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Kp<sub>0,1</sub> 42°C)



Die Dialkylamino-isocyanide -- formal auch als Dialkylamide der Knallsäure aufzufassen -- sind rasch zersetzliche, widerlich riechende Flüssigkeiten hoher Reaktionsfähigkeit. Fügt man eine Lösung von Ameisensäure in Äthylacetat hinzu, so bildet sich unter CO-Entwicklung I zurück. Das IR-Spektrum von II weist eine charakteristische Bande bei 2100  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Eingegangen am 24. April 1962 [Z 269]

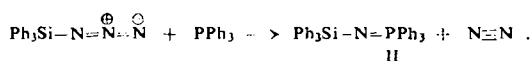
## Darstellung und Eigenschaften eines Triphenylsilylazids

Von Dr. Nils Wiberg, cand. chem. F. Raschig  
und cand. chem. R. Sustmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die Umsetzung von Triphenylchlorsilan  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$  mit überschüssigem Lithiumazid in Tetrahydrofuran führt nach etwa 24 Stdn. in nahezu quantitativer Ausbeute zu einem Triphenylsilylazid  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  (I). I bildet aus Petroläther wohlkristallisierende, hydrolyseempfindliche Spieße vom Fp 79 bis 80 °C. Entsprechend ist auch Trimethylsilylazid  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  [1] zugänglich [2]. I ist thermisch (sogar in Anwesenheit von Cu-Pulver) äußerst stabil. Bei längerem Erhitzen auf 400 °C konnte keine merkliche Stickstoffentwicklung nachgewiesen

werden. Dagegen zerfällt I in Gegenwart von Triphenylphosphin bereits bei 50 °C langsam nach:



Die Stickstoffentwicklung folgt in ihrer Kinetik nicht der ersten Ordnung. II (Triphenylsilyl-triphenylphosphinimin), das erste Beispiel eines N-silylierten Phosphinimins, fällt in gut kristallisierten, farblosen Rhomben an (Fp -213

bis 215 °C, unlöslich in Petroläther, Benzol, Äther; löslich in Tetrahydrofuran).

Eingegangen am 2. Mai 1962 [Z 268]

[1] Vgl. L. Birkofer, A. Ritter u. P. Richter, Angew. Chem. 74, 293 (1962).

[2] In der angegebenen Weise siliciumorganische Azide mit mehr als einem Azidrest darzustellen, war nicht möglich. Es ist uns jedoch vor kurzem auf andere Weise gelungen, Diphenyldiazidosilan,  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ , in reiner Form darzustellen.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Gesellschaft für Physiologische Chemie

#### 3. bis 5. Mai 1962 in Mosbach

Das diesjährige 13. Mosbacher Colloquium stand unter dem Thema „Induktion und Morphogenese“. E. Klenck, Köln, erinnerte einleitend daran, daß dieses Grenzgebiet zwischen Biologie und Biochemie bisher vor allem unter morphologischem Aspekt gesehen wurde, daß die Entwicklung aber neuerdings durch eine mehr chemische Betrachtung bestimmt ist.

Dies zeigte bereits der erste Vortrag: F. Lehmann, Bern, sprach über „Zellbiologische und biochemische Probleme der Morphogenese“. Erste Strukturierungs- und Sonderungsprozesse vollziehen sich (bei Spiraliern und Ascidien) schon in der ungeteilten Eizelle. Bei anderen Tiergruppen (Wirbeltiere, Echinoderme) beginnt die Morphogenese erst nach der Teilung der Eizelle. Zwischen morphogenetischer und biochemischer Sonderung gibt es bis heute aber nur wenige Beziehungen. Gustafson, Lenicque und Hörstadius fanden, daß bei jungen Seeigelkeimen je nach Stadium der vegetativen Entwicklung die Zone eines bestimmten Redoxpotentials (durch Anfärbung mit einem Redoxfarbstoff nachgewiesen) vom vegetativen Pol verschieden weit entfernt ist. Hier scheint sich also ein Bereich ausgezeichneter biochemischer Aktivität im gleichen Sinne zu verschieben wie ein Bereich besonderer morphologischer Aktivität.

Auch regenerierende Zellverbände können Aufschluß über einen Zusammenhang zwischen der Bildung morphologischer und biochemischer Muster geben. Es wurden Stoffe gefunden, welche die Regeneration des Schwanzes der *Xenopus*-Larve hemmen, ohne die Vitalität der Larve wesentlich zu beeinträchtigen. Solche Stoffe (Morphostatika) sind u. a. Colchicin,  $\beta$ -Mercaptoäthanol, 1-Amino-3-methyl-butyl-äthylketon (I), 2-Methyl-3-oxo-6-äthoxy-chinoxalin (II), 2,6-Di-äthylenimino-3,5-diäthoxy-p-benzochinon (III) sowie (IV). Auch Liponsäure (V) und Nicotinsäureamid können morphostatisch wirken.

Bei normaler Regeneration der Schwanzspitze nimmt die Kathepsin-Aktivität zu und fällt später wieder auf das normale Maß ab. Kathepsine sind proteinspaltende Enzyme, und die Steigerung ihrer Aktivität während der Regeneration

dürfte mit der Bereitstellung von Protein-Bruchstücken in Zusammenhang stehen. Das Aminoketon (I) steigert nun die Kathepsin-Aktivität ganz erheblich, was wohl zu einer so weitgehenden Verminderung der Schwanzproteine führt, daß die Regeneration des Schwanzes unterbleibt. Dagegen hemmt die Kombination Chinoxalin (II) (1:250000) + Colchicin (1:10<sup>6</sup>) die Regeneration zu 40%, ohne die Kathepsin-Aktivität zu ändern. Offenbar ist für die Morphogenese also ein System von Enzymen verantwortlich, von dem man mit der Bestimmung der Kathepsin-Aktivität nur einen Teil erfaßt. Es ist anzunehmen, daß verschiedene Morphostatika verschiedene Teile dieses Enzymsystems treffen.

J. Brachet, Brüssel, behandelte den „Einfluß freier SH-Gruppen auf die Morphogenese“. In geringer Konzentration (10<sup>-3</sup> bis 3·10<sup>-3</sup> M) verlangsamt  $\beta$ -Mercaptoäthanol die Entwicklung von *Xenopus*-Embryonen: sie bekommen zu kleine Köpfe und zu kurze Schwänze. Die Melanin-Bildung ist vollständig gehemmt. Dithiodiglykol, das Oxydationsprodukt des Mercaptoäthanol hat die entgegengesetzten Wirkungen (die Pigmentbildung beeinflußt es nicht), so daß anzunehmen ist, die genannten Vorgänge hängen von der Lage des Sulfhydryl/Disulfid-Gleichgewichtes in den Zellen des Embryo ab.

In höherer Konzentration (3·10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-2</sup> M) hemmt  $\beta$ -Mercaptoäthanol auch die Entwicklung des Nervensystems: die Höhle, in der sich die Neuralplatte befindet, schließt sich nicht. Dieser Effekt läßt sich mit Adenosintriphosphat (0,1 mg/ml) rückgängig machen, doch hat ATP auf die Hemmung der Schwanzentwicklung und der Melaninbildung keinen Einfluß.

Bei der pilzförmig gestalteten Alge *Acetabularia mediterranea* verhindert  $\beta$ -Mercaptoäthanol (3·10<sup>-3</sup> bis 5·10<sup>-3</sup> M) die Bildung des Hutes. Dagegen bildet sich der sterile Stamm, aus dem normalerweise der Hut wachsen würde, ungehemmt. Auch hier hat Dithiodiglykol (10<sup>-4</sup> M) die entgegengesetzte Wirkung: es fördert die Hutbildung und es hemmt die Bildung des Stammes. Mit SH-Reagentien (p-Chlormercuribenzoat, 10<sup>-7</sup> M, und p-Jodosobenzoat, 10<sup>-5</sup> M) ließ sich die Folgerung bestätigen, daß freie SH-Gruppen der Hutbildung abträglich sind.

$\alpha$ -Liponsäure hemmt bei Amphibien-Embryonen in geringer Konzentration (5  $\mu\text{g/ml}$ ) nur das Wachstum des Schwanzes (um ca. 30%). In höherer Konzentration (15–30  $\mu\text{g/ml}$ ) zeigt sie die gleichen Wirkungen wie Mercaptoäthanol in hoher Konzentration, beeinflußt aber die Pigmentbildung nicht. Auch hier läßt sich die Entwicklung des Nervensystems mit ATP normalisieren. Auf das Schwanzwachstum hat ATP keinen Einfluß. Dagegen machen Oxalacetat oder Succinat in Embryos, die mit Liponsäure behandelt wurden, die Unterentwicklung des Schwanzes rückgängig. Sie tun das nicht bei Embryonen, die mit Mercaptoäthanol behandelt wurden. Der Bildung des Nervensystems und der Differenzierung des Schwanzgewebes liegen also verschiedene biochemische Mechanismen zugrunde.

In Versuchen mit <sup>35</sup>S-Mercaptoäthanol wurde gefunden, daß 25% der in die Zellen gelangenden Radioaktivität an Protein

