

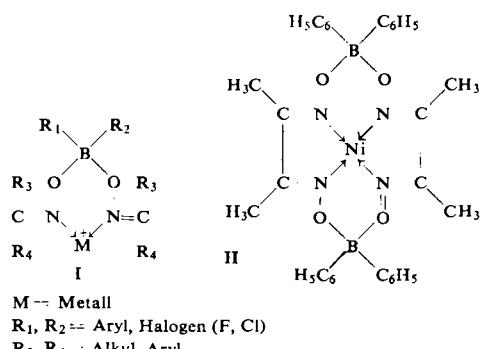
Bor-haltige, kohlenstoff-freie Metallchelatringe

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 Flavognost (Diphenylborinsäure-aminoäthylester-Komplex [Fa. Heyl u. Co., Hildesheim]) werden 1:3:1:1 (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 gelborange Nadeln oder derbere rot-orange Stäbchen. II ist in unpolaren Lösungsmitteln leicht,



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)-chelat zu erhalten.

Eingegangen am 16. April 1962 [Z 264]

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

Umlagerungen von Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinyl-Derivaten

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

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinylamin (I; X = NH₂) bildet bei der Umsetzung mit HNO₂ (in 10-proz. Essigsäure, 60 °C, 5 h) infolge Homoallylresonanz einen Dreiring. Erhalten werden 58 % eines Gemisches der stereoisomeren Bicyclo-[3.1.0]-hexanole-2 (II, X = OH), 12 % Δ^2 -Cyclopentenylcarbinol (I, X = OH) und 12 % Δ^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 = NH₂) wird Δ^2 -Cyclopentenylchlorid in wässrigem Aceton mit KCN umgesetzt [2] und nach Entfernung des ebenfalls gebildeten Δ^2 -Cyclopentenols (~20 %) das Δ^2 -Cyclopentenylnitrit (Ausb. 50%; Kp₁₂ 55–57 °C) mit LiAlH₄ zu I (X = NH₂) reduziert (Ausb. 50%; Kp₁₂ 48–50 °C). Das Amin (I; X = NH₂) war gaschromatographisch einheitlich. Benzoyl-Verbindung Fp 102–104 °C.

Δ^2 -Cyclopentenyl-carbinoltoluolsulfonat (I; X = OTs) reagiert bei der Solvolyse in absol. Methanol unter Zusatz von CaCO₃ ebenfalls unter Dreiringbildung. Zu 80 % entsteht neben anderen Produkten ein Gemisch der stereoisomeren Bicyclo-[3.1.0]-hexanol-2-methyläther (II; X = OCH₃), Kp₅₀ 60 °C.

Das Δ^2 -Cyclopentenylcarbinol (I; X = OH) wurde einerseits durch Umsetzung von Δ^2 -Cyclopentenylchlorid mit Mg und Paraformaldehyd (Ausb. 20%, Kp₁₂ 50–51 °C) neben 50 % Kohlenwasserstoff, andererseits durch Reduktion des Δ^2 -Cyclopentenylcarbonsäureäthylesters (I; X = COOC₂H₅) mit LiAlH₄ erhalten. I (X = COOC₂H₅) ist über das Iminoätherchlorid aus dem Nitril I (X = CN) zugänglich.

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

Eingegangen am 19. April 1962 [Z 271]

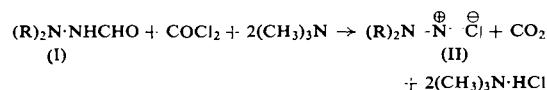
- [1] M. Hanack u. H. Allmendinger, unveröffentlichte Versuche.
[2] Vgl. N. P. Buu-Hoi u. P. Cagniant, Bull. Soc. chim. France 12, 978 (1945).

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 Dialkylamino-isocyanide (II) synthetisiert. Einwirkung von Phosgen auf eine eiskühlte Lösung N,N-disubstituierter Formylhydrazine (I) in Methylenchlorid in Gegenwart tert. Amine, vorzugsweise Trimethylamin, ergibt Dialkylamino-isocyanide (II; R = C₂H₅, Kp 1639 °C; R = n-C₄H₉, Kp_{0,1} 42 °C)



Die Dialkylamino-isocyanide – formal auch als Dialkylamide der Knallsäure aufzufassen – sind rasch zersetzbare, widerlich riechende Flüssigkeiten hoher Reaktionsfähigkeit. Fügt man eine Lösung von Amicinsäure in Äthylacetat hinzu, so bildet sich unter CO-Entwicklung I zurück. Das IR-Spektrum von II weist eine charakteristische Bande bei 2100 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 Ph₃SiCl mit überschüssigem Lithiumazid in Tetrahydrofuran führt nach etwa 24 Std. in nahezu quantitativer Ausbeute zu einem Triphenylsilylazid Ph₃SiN₃ (I). I bildet aus Petroläther wohlkristallisierende, hydrolyseempfindliche Spieße vom Fp 79 bis 80 °C. Entsprechend ist auch Trimethylsilylazid Me₃SiN₃ [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 ($F_p \approx 213$)

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

Eingegangen am 2. Mai 1962 [Z 268]

[1] Vgl. L. Birköfer, 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, Echinoderm) 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, β -Mercaptoäthanol, 1-Amino-3-methyl-butyl-äthylketon (I), 2-Methyl-3-oxo-6-äthoxy-chinoxalin (II), 2,6-Diäthylenimino-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 Kethapsin-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 (1:10⁶) die Regeneration zu 40%, ohne die Kethapsin-Aktivität zu ändern. Offenbar ist für die Morphogenese also ein System von Enzymen verantwortlich, von dem man mit der Bestimmung der Kethapsin-Aktivität nur einen Teil erfaßt. Es ist anzunehmen, daß verschiedene Morphostatika verschiedene Teile dieses Enzymsystems treffen.

J. Bracher, Brüssel, behandelte den „Einfluß freier SH-Gruppen auf die Morphogenese“. In geringer Konzentration (10^{-3} bis $3 \cdot 10^{-3}$ M) verlangsamt β -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 Mercaptoäthanols 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 ($3 \cdot 10^{-3}$ bis 10^{-2} M) hemmt β -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 β -Mercaptoäthanol ($3 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ M) die Bildung des Hutes. Dagegen bildet sich der sterile Stamm, aus dem normalerweise der Hut wachsen würde, ungehemmt. Auch hier hat Dithiodiglykol (10^{-4} M) die entgegengesetzte Wirkung: es fördert die Hutbildung und es hemmt die Bildung des Stammes. Mit SH-Reagentien (p-Chlormercuribenzoat, 10^{-7} M, und p-Jodosobenzoat, 10^{-5} M) ließ sich die Folgerung bestätigen, daß freie SH-Gruppen der Hutbildung abträglich sind.

α -Liponsäure hemmt bei Amphibien-Embryonen in geringer Konzentration ($5 \mu\text{g}/\text{ml}$) nur das Wachstum des Schwanzes (um ca. 30%). In höherer Konzentration ($15 - 30 \mu\text{g}/\text{ml}$) 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 ^{35}S -Mercaptoäthanol wurde gefunden, daß 25 % der in die Zellen gelangenden Radioaktivität an Protein

