

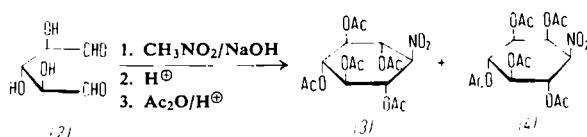
Zur Synthese von myo-Inositol aus Glucose

Nitromethankondensation mit Dialdehyden, II [1]

Von Dr. F. W. Lichtenthaler

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

Bei Übertragung der Dialdehyd-Nitromethan-Cyclisierung [1 b, 2] auf den aus 1,2-O-Isopropyliden- α -D-glucofuranose (1) zugänglichen [3] xylo-Trihydroxyglutaraldehyde (2) [4] wird bei Verwendung von Bariumhydroxyd ein Gemisch der scylo- und myo-1-Desoxynitroinosite neben Spuren des muco-3-Isomeren erhalten. Mit Natriumhydroxyd cyclisiert (2) ausschließlich zu einem Gemisch der scylo- und myo-1-Verbindungen, das leicht über die Pentaacetate (3) (Ausb., bez. auf (1): 20 %) und (4) getrennt werden kann [5]. Da sich (3) in 55-proz. Ausbeute in myo-Inositol überführen lässt [6], kann somit der für biochemische Untersuchungen wichtige 2-¹⁴C-myoinositol – bei Cyclisierung mit ¹⁴C-Nitromethan – aus (1) in einer Gesamtausbeute von 10,6 % dargestellt werden.



Der aus (1) (120 g) durch Perjodatoxydation dargestellte ölige 1,2-Isopropyliden-xylo-trihydroxyglutaraldehyde [7] wurde in 800 ml 0,1 n H₂SO₄ gelöst, 1 h bei 100 °C gehalten und, noch heiß, durch Einröhren von pulverisiertem Ba(OH)₂ auf pH 5 gebracht. Es wurde unter Zusatz von Aktivkohle abgesaugt, 10 ml Nitromethan zugegeben und mit n NaOH auf pH 10–11 eingestellt. Nach 10 h bei Raumtemperatur wurde durch Einröhren von Amberlite IR-120 (H⁺-Form) neutralisiert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Soxhlet-Extraktor 12 h mit Dioxan extrahiert, wobei nach 6 h der Inhalt der Hülse zerkleinert wurde. Der nach Abziehen des Dioxans im Vakuum bleibende kristalline Rückstand wurde in 200 ml Acetanhydrid, das 10 ml konz. H₂SO₄ enthielt, durch kurzes Erwärmen auf 60 °C gelöst. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle aus, die abgesaugt und aus wenig Dioxan umkristallisiert wurden. Ausb.: 41,3 g (3) (18,1 % d. Th., bez. auf (1); Fp = 254–256 °C (Lit. [8]: 254–256 °C). Die nach Isolierung von (3) verbleibende Mutterlauge wurde in Eiswasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: 6,15 g (4) (2,7 %, bez. auf (1); Fp = 173 bis 176 °C (Lit. [8]: 174–176 °C). Die Ausbeute an (3) lässt sich auf 20 % erhöhen durch zweimalige Umwandlung des jeweils entstehenden (4) in (3) über folgende Stufen: Entacytylierung von (4) [8], Isomerisierung des gebildeten myo-1-Desoxynitroinosit mit NaOH zu einem Gemisch der scylo- und myo-1-Isomeren und Reacetylierung (Ausb. 31 %).

Eingegangen am 18. Oktober 1962 [Z 381]

[1] a) Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird. b) I. Mitteil.: F. W. Lichtenthaler, Chem. Ber. 96, im Druck.

[2] H. H. Baer u. H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 81, 5184 (1959); 82, 3709 (1960); H. H. Baer, Chem. Ber. 93, 2865 (1960); J. Amer. chem. Soc. 83, 1882 (1961); 84, 83 (1962); A. C. Richardson u. H. O. L. Fischer, ibid. 83, 1132 (1961); A. C. Richardson, J. chem. Soc. (London) 1962, 2499, 2758; F. W. Lichtenthaler u. H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 83, 2005 (1961).

[3] K. Iwadare, Bull. chem. Soc. Japan 16, 40 (1941).

[4] (2) dürfte in Lösung weitgehend in einer cyclischen Hemialdal-Form vorliegen (vgl. R. D. Guthrie, Adv. Carbohydrate Chem. 16, 105 (1961)).

[5] J. M. Grosheintz u. H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 70, 1476 (1948), haben, ausgehend von (1), ähnlich zusammengesetzte Gemische erhalten durch stufenweise Kondensation mit Nitromethan. Vgl. [8].

[6] G. J. Drummond et al., J. org. Chemistry 26, 1601 (1961); T. Posternak et al., Helv. chim. Acta 40, 1875 (1957).

[7] R. Schaffer u. H. S. Isbell, J. Res. nat. Bur. Standards 56, 191 (1956).

[8] F. W. Lichtenthaler, Chem. Ber. 94, 3071 (1961).

Reindarstellung und Eigenschaften der Oxynitrilase aus bitteren Mandeln

Von Dr. Wolfgang Becker [1], Dr. U. Benthin [2], Dr. E. Eschenhof [3] und Prof. Dr. E. Pfeil

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Oxynitrilase, eine der Komponenten des Emulsinkomplexes, bewirkt die Bildung von optisch aktivem Mandelsäurenitrit aus Benzaldehyd und Blausäure. Aus Preßrückständen der Mandelölgewinnung (*Placenta amygdalarum amarum*) wird das Enzym mit verd. Ammoniak (pH 7–7,5) extrahiert. Über eine isoelektrische Fällungsreihe (7 Stufen) entfernt man Eiweißbegleiter. Mit Äthanol (75 %) fällt ein Rohferment, das im trockenen Zustand haltbar ist.

Die weitere Reinigung gelingt durch Adsorption an ECTEOLA und Elution mittels Pyridinacetat-puffer von pH 4,9. Die aktiven Fraktionen werden an einer Sephadex-Säule entsalzt und gleichzeitig von weiteren Verunreinigungen getrennt. Man erhält Lösungen der reinen Oxynitrilase. Nach Gefrier-trocknung erweist sie sich in der Ultrazentrifuge [4], der Tiselius-Elektrophorese und im immunologischen Test als einheitlich.

Das Enzym ist ein gelbes Chromoproteid ($\lambda_{\text{max}} = 457$ und 389 m μ). Das Co-Enzym ist Flavin-Adenin-Dinucleotid. Durch Behandlung mit HCl-Ammoniumsulfat werden Co- und Apoferment getrennt. Beide bewirken für sich allein keine Oxynitril-Synthese. Sie vereinigen sich aber in schwach alkalischer Milieus wieder zu aktivem Ferment.

Eingegangen am 5. November 1962 [Z 387]

[1] Diplomarbeit Marburg 1962.

[2] Dissertation Marburg 1959.

[3] Dissertation Marburg 1962.

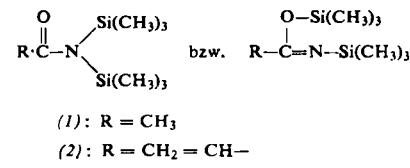
[4] Prof. Dr. Schulte und seinen Mitarbeitern Dr. Mahling, Dr. Störko und Schwick (Behring-Werke Marburg) danken wir für Reinheitsprüfungen.

Bis-silylierte Carbonsäureamide

Von Prof. Dr. L. Birköfer, Dr. A. Ritter und Dipl.-Chem. W. Gießler [1]

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Während beim Silylieren von 1 Mol Acetamid mit 1 Mol Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Triäthylamin N-Trimethylsilyl-acetamid entstand [2], ließ sich durch Einwirkung eines größeren Überschusses von Trimethylchlorsilan auf 1 Mol Acetamid unter den gleichen Bedingungen erstmals ein an der Amidgruppierung bis-silyliertes Carbonsäureamid, das Bis-trimethylsilyl-acetamid (1) in guter Ausbeute als wasserklare (Kp₃₀ = 67,5 °C), sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit gewinnen. Ebenso konnte Acrylamid in Bis-trimethylsilyl-acrylamid (2), eine farblose Flüssigkeit (Kp₂₂ = 73,5 °C), überführt werden. Untersuchungen zur Klärung der jeweils zwei möglichen Strukturalternativen sind im Gange.



W. W. Limburg und H. W. Post [3] glaubten (1) durch Einwirkung von Keten auf Hexamethyldisilazan [(CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃] dargestellt zu haben. Der von unserem Produkt abweichende, sehr hohe Siedepunkt (61,5 °C/0,15 Torr) sowie

die nicht übereinstimmende Elementaranalyse beweisen, daß die Autoren (1) nicht in Händen hatten.

Eingegangen am 4. Dezember 1962 [Z 405]

- [1] 17. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; 16. Mitteil. L. Birkofe, A. Ritter u. H. Dickopp, Chem. Ber., im Druck.
[2] L. Birkofe, A. Ritter u. H. Dickopp, Chem. Ber., im Druck.
[3] Rec. Trav. chim. Pays-Bas 81, 430 (1962).

Ein Neutralkomplex des Aluminiums mit 2.2'-Dipyridyl

Von Prof. Dr. S. Herzog, Dipl.-Chem. K. Geisler [1]
und Dipl.-Chem. H. Präkel [2]

Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald

Uns ist die erstmalige Darstellung des Tris-2.2'-Dipyridylaluminums auf zwei Wegen gelungen (alle Operationen setzen strengsten Luft- und Wasserausschluß voraus).

Methode a) (mit K. Geisler). 0,9 g wasserfreies AlCl_3 wurde in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit 3,16 g 2.2'-Dipyridyl (Molverhältnis 1:3) versetzt und die Suspension des entstandenen weißen Adduktes mit einer Lösung von drei Reduktionsäquivalenten Dilithiumdipyridyl in Tetrahydrofuran [3] umgesetzt. Es entstand eine sehr farbtiefe braune Lösung, aus der sich grüne Kriställchen abschieden. Ausbeute 1,65 g (gereinigt und aus Benzol umkristallisiert). Bei Luftzutritt erfolgt Oxydation unter Aufglühen und Ausstoßen von Dipyridyl-Dämpfen. Die Verbindung löst sich gelbbraun in Tetrahydrofuran, Benzol und Dioxan. Die Lösungen oxydieren sich bei Luftzutritt augenblicklich unter Farbaufhellung. Mit Alkohol und Wasser tritt auch anaerob Zersetzung ein. Anaerobe Jodierung in Tetrahydrofuran führt nach einem Verbrauch von 2,97 (ber. 3) Grammatomen Jod zur $\text{Al}(\text{III})$ -Stufe. Die magnetische Messung ergab bei Zimmertemperatur eine Grammsuszeptibilität $\chi_g = +4,23 \cdot 10^{-6}$ [cm^3/g], was 2,32 Bohrschen Magnetonen entspricht [4].

Methode b) (mit H. Präkel). 0,7 g 2.2'-Dipyridyl und 0,3 g Lithiumalanat werden mit 40 ml einer Mischung von Benzol und Tetrahydrofuran (Volumerverhältnis 3:1) übergossen. Sofort setzt heftige Wasserstoffentwicklung ein; die Lösung wird rotbraun, und es fallen glitzernde grüne Kristalle von AlDipy_3 aus. Nach zweistündigem Kochen unter Rückfluß wird abfiltriert und mit Benzol extrahiert; Ausbeute ca. 0,1 g. Beim Erhitzen im Hochvakuum (ca. 10^{-4} torr) tritt bei 285°C unter teilweiser Zersetzung Sublimation ein. Die Bildung von AlDipy_3 beobachteten wir auch häufig bei der Behandlung der Dipyridylkomplexe verschiedener Metalle mit Alanat.

Eingegangen am 20. November 1962 [Z 397]

- [1] Teil der Diplomarbeit K. Geisler, Greifswald 1960.
[2] Teil der Dissertation H. Präkel, Greifswald, noch nicht abgeschlossen.
[3] S. Herzog et al., Z. Chem. 2, 208, 225 (1962).
[4] W. Kalies danken wir für die magnetische Messung.

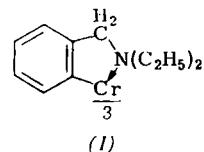
Tri-[o-N-diäthylamino]-tolylchrom

Von Prof. Dr. G. Bähr und Dipl.-Chem. H. Zohm

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Brsg. [*]

Frühere Ergebnisse bei Synthesen metallorganischer Chelate des Aluminiums [1] und Berylliums [2] lassen sich auf Übergangsmetalle übertragen. Nach der Reaktionsfolge:

o-Tolidin \rightarrow o-Bromtoluol \rightarrow o-Brombenzylbromid \rightarrow o-Brombenzyl-diäthyl-amin \rightarrow o-Lithiobenzyl-diäthyl-amin und Umsetzung des letzteren mit wasserfreiem Chrom(III)-chlorid in Äther bei Raumtemperatur unter Stickstoff erhielten wir das Organochrom-Chelat (1).



Die Umsetzung verläuft glatt: nach ca. 15 min ist das in stöchiometrischer Menge eingesetzte Chrom(III)-chlorid bis auf Spuren verbraucht. (1) bildet glänzend-granatrote Kristalle, löst sich in Äther, Tetrahydrofuran, Benzol, wird durch Umkristallisieren aus heißem Isooctan gereinigt und zeigt in Benzol einfache Molekulargröße. (1) ist erwartungsgemäß hoch empfindlich gegen Luftsauerstoff (fein verteilt kann es verglimmen), wird von Wasser zu Chrom(II)-oxydhydrat und Benzyl-diäthyl-amin hydrolysiert, hält sich aber unter trockenem Stickstoff unverändert [3].

Weitere Untersuchungen mit breiter Variation der Übergangsmetalle und der organischen Liganden sind im Gange.

Eingegangen am 12. Februar 1962 [Z 389]

Auf besonderen Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [*] Neue Anschrift: Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut, Lehrstuhl f. anorgan. Chemie.
[1] G. Bähr u. G. E. Müller, Chem. Ber. 88, 251, 1765 (1955).
[2] G. Bähr u. K.-H. Thiele, Chem. Ber. 90, 1578 (1957).
[3] Anmerk. b. d. Korrektur (11. Nov. 1962): Das Chelat (1) ist paramagnetisch und (in Nitrobenzol) nichtleitend.

Cyclopentadienyl-cycloheptatrienyl-chrom(0)

Von Prof. Dr. E. O. Fischer
und Dipl.-Chem. S. Breitschaft

Institut für Anorganische Chemie
der Universität München

Durch kurze Umsetzung von Cyclopentadienyl-benzol-chrom(I) $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_6\text{H}_6$ [1] mit Cycloheptatrien-1.3.5 unter N_2 bei Anwesenheit von AlCl_3 und nachfolgende Hydrolyse wurde grünlich gelbes, paramagnetisches (1 ungep. Elektron) Cyclopentadienyl - cycloheptatrienyl - chrom (I) - Kation $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_7]^+$ in 75 % Ausbeute erhalten. Das zu $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ enge Analogien zeigende, in Wasser gut beständige Komplexion fällt als Hexafluorophosphat ($\text{p}_{\text{eff}} = 2,0$ Bohrsche Magnetonen), Perchlorat und Reineckeat. Mit alkalischer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung läßt es sich zu in organischen Medien tiefblau löslichem, sehr luftempfindlichem, ungeladenem Cyclopentadienyl - cycloheptatrienyl - chrom(0) $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_7$ reduzieren. Die bei 80°C im Hochvakuum sublimierbare, bei $\sim 230^\circ\text{C}$ schmelzende, in Benzol monomer lösliche, diamagnetische, blaugrüne Verbindung weist nach dem Kernresonanzspektrum in C_6D_6 nur zwei Protonensorten im Verhältnis 5:7 mit τ -Werten bei 6,90 bzw. 5,08 auf, d. h. es liegt ein mit $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ isoelektronischer, echter Durchdringungskomplex mit zwei hochsymmetrisierten Ringen vor. Sein IR-Spektrum zeigt charakteristische, eindeutig zuzuweisende Banden bei 1423, 1110, 1014/1004, 822, (808 br) cm^{-1} für den π -gebundenen Fünfring und solche bei 1244, 970, 863, (808 br) cm^{-1} für den Siebenring. Die mit 1421, 1108, 1012/1003, 802, (784 br) cm^{-1} bzw. 1240, 957, 851, (784 br) cm^{-1} ganz ähnlich liegenden Absorptionen [2] des schon früher erhaltenen, paramagnetischen (1 ungep. Elektron) $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7$ [3] bestätigen eine identische Struktur desselben und damit auch bei der V-Verbindung den hochsymmetrischen Molekeltbau. Das Dipolmoment von $\text{C}_5\text{H}_5\text{CrC}_7\text{H}_7$ mit $\mu = 0,79 \pm 0,05$ Debye in Benzol bzw. $0,73 \pm 0,05$ Debye in Cyclohexan beweist im übrigen eine schwache Ladungsaufspaltung im Komplex. Sie dürfte vorerst im Sinne eines δ^+ -