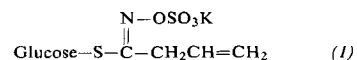


Isothiocyan säureester natürlichen Ursprungs

A. Kjær, Kopenhagen (Dänemark)

GDCh-Ortsverband Bonn, am 12. Dezember 1963

Die isothiocyan säureester-bildenden Glucoside sind einzigartige, interessante Naturstoffe. Außer den klassischen Vertretern wie Sinigrin (1) und Sinalbin umfaßt die Klasse jetzt etwa 45 Glucoside mit dem gleichen Grundgerüst, aber verschiedenen Seitenketten. Als Seitenketten treten auf: gesättigte und ungesättigte aliphatische Gruppen, unverzweigte ω -Methylthioalkylgruppen, unverzweigte Ketten mit Ketogruppen, ferner aralkyl-, aryl-, β - und γ -hydroxylsubstituierte Alkylgruppen.



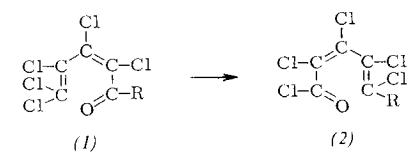
Etwa 50 Isothiocyan säureester – die meisten natürlichen Ursprungs – wurden massenspektrometrisch untersucht. Isothiocyan säureester mit unverzweigten aliphatischen Ketten geben Maxima bei der Massenzahl 72. Diese gehen auf das Ion CH_2NCS^+ zurück, das sich durch β -Spaltung bildet. Isothiocyan säureester mit sechs oder mehr C-Atomen geben weitere Linien bei den Massenzahlen 115 und M-33. Diese Bruchstücke entstehen durch intramolekulare Umlagerungen. Alle methylthioalkyl-substituierten Verbindungen zeigten ein Maximum bei 61 ($\text{CH}_3\text{SCH}_2^+$). Die Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie hat sich bei der Untersuchung geringer Mengen Isothiocyan säureester sehr bewährt. [VB 781]

Umlagerung vinyloger Carbonsäurechloride

A. Roedig, Würzburg [1]

GDCh-Ortsverband Marl, am 4. Dezember 1963

Perchlorpentadienal (1a) [2], Perchlorbutadienyl-alkyl- (1b) und -arylketone (1c), die man als vinyloge Carbonsäurechloride auffassen kann, gehen beim Erwärmen irreversibel und quantitativ in echte Carbonsäurechloride (2) über.



(a): R = H; (b): R = CH_3 ; (c): R = C_6H_5 ; (d): R = Cl

Ausgehend von $5\text{-}^{14}\text{C}$ markiertem (1a) wurde gezeigt, daß das Sauerstoff-Atom und ein Chlor-Atom der δ -Stellung bei der Umlagerung die Plätze tauschen.

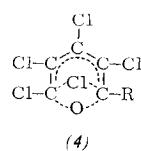
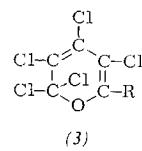
Durch dreistündiges Erhitzen in siedendem CCl_4 läßt sich radioaktives (1a) quantitativ in radioaktives (2a) überführen. Nach Hydrolyse des Säurechlorids, thermischer Cyklisierung der entstandenen Carbonsäure zu 3,4,5-Trichlor-2-pyron und decarboxylierender Diels-Alder-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid findet sich die gesamte Aktivität im Dienaddukt und nicht im CO_2 .

Die Umlagerung von (1a) verläuft nach der ersten Ordnung und wird in ihrer Geschwindigkeit von der DK des Lösungsmittels kaum beeinflußt. Radikalbildner und Inhibitoren von Radikalreaktionen haben keinen Einfluß. Die Aktivierungsenergie (22,8 kcal/Mol) und die Aktivierungsentropie (8–11 cal/Grad·Mol) sind lösungsmittelunabhängig; letztere hat ein negatives Vorzeichen.

[1] Unter Mitarbeit von R. Kohlhaupt, G. Märkl, G. Röbke, W. Ruch u. M. Schlosser.

[2] A. Roedig u. G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 659, 1 (1962).

Die Ergebnisse beweisen, daß die Umlagerung entweder über Tetrachlor-pyran (3a) als unter den Reaktionsbedingungen nicht isolierbarem Zwischenstoff oder synchron über (4a) im Sinne einer Vierzentrenreaktion abläuft.



Voraussetzung für die Umlagerung ist die cis-Konfiguration der zur Carbonylgruppe von (1) α,β -ständigen Doppelbindung. trans-Perchlorbutadienyl-phenylketon (1c), das neben dem cis-Isomeren aus (1d) mit Phenylmagnesiumbromid dargestellt werden kann, lagert sich nicht in ein Carbonsäurechlorid um. Inwieweit die Halogensubstitution der konjugierten Kette eine Rolle spielt, ob also das Umlagerungsprinzip verallgemeinerungsfähig ist, wird zur Zeit untersucht. [VB 775]

Untersuchung der Biosynthese von Aminosäuren und Vitaminen mit Hilfe von Mangelmutanten

F. Lingens, Tübingen

Biochemisches Kolloquium, am 14. November 1963 in Heidelberg

Biochemische Mangelmutanten von Bakterien wurden mit Hilfe von Hydrazin und Hydrazin-Derivaten sowie mit Di-hydroxymethylperoxyd induziert; bei Hefen wurden als Mutagene salpetrige Säure und Methansulfonsäure-äthylester angewendet. Bei kurzzeitiger Anreicherung mit Penicillin lassen sich auch Vitamin-Mangelmutanten isolieren. Die Penicillin-Anreicherung kann auch bei Hefen angewendet werden. Versuche mit T-Tryptophan an Hefen zeigten, daß es als Ausgangsstoff für die Nicotinsäure-Biosynthese dient. Nicotinsäure-Mangelmutanten von *S. cerevisiae* können je nach genetischem Block mit 3-Hydroxyanthranilsäure oder auch mit Kynurenin zum Wachstum gebracht werden. Beim mikrobiellen Abbau des Pyridoxins entsteht u. a. Acetaminomethylenbernsteinsäure. Diese Verbindung wurde synthetisiert und Pyridoxin-Mangelmutanten angeboten; sie erwies sich als unwirksam.

Bei Versuchen zur Aufklärung der Anthranilsäure-Biosynthese ließ sich im Medium einer try⁻-Mutante von *S. cerevisiae* als stickstofffreies Vorprodukt der 3-Enolbrenztraubensäureäther der trans-3,4-Dihydroprotocatechusäure nachweisen. Ein stickstoffhaltiges Akkumulat konnte aus dem Medium einer anderen try⁻-Mutante von *S. cerevisiae* isoliert werden. Die gleichen Akkumulat treten auch bei try⁻-Mutanten von *Escherichia coli* und *Salmonella typhimurium* auf. Zusätzlich wird bei den Hefemangelmutanten eine im UV-Licht rot fluoreszierende Komponente beobachtet. Bei Gabe von 6-Diazo-5-oxonorleucin (Hemmstoff der Aminübertragung) treten u. U. andere Akkumulat auf. So ist eine weitergehende Untersuchung möglich, auch wenn geeignet blockierte Mangelmutanten fehlen. [VB 768]

Untersuchungen über aromatische Bindungssysteme

H. A. Staab, Heidelberg

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr und GDCh-Ortsverband „Ruhr“ am 8. Januar 1964 [1]

Das Hexa-m-phenylen (1) enthält in seinem inneren Ring ebenso wie das aromatische [18]-Annulen bei praktisch gleicher geometrischer Anordnung und zweifellos nahezu ebener Anordnung an allen C-Atomen dieses Ringes π -Elek-

[1] Ebenfalls vor dem GDCh-Ortsverband Köln am 10. Januar 1964 vorgetragen.