

130 °C. Mit p-Azobenzoylchlorid und Pyridin geben sie ein kristallines Azobenzoat vom Fp = 167 °C. Erwartungsgemäß ist (1) außerordentlich säureempfindlich. Mit Ameisensäure oder verdünnten Mineralsäuren werden Gemische schwer trennbarer Substanzen erhalten. Wird (1) aber zuerst katalytisch ($Pd/BaSO_4$) hydriert und dann mit 98-proz. Ameisensäure bei 20 °C behandelt, so erhält man in 41-proz. Ausbeute DL- β -Conidendrin (2). Es kristallisiert als Monohydrat (Fp = 162–163 °C) und stimmt in IR-Spektrum und R_F-Werten mit optisch aktivem (+)- β -Conidendrin überein, einem Isomerisierungsprodukt des natürlich vorkommenden (-)- α -Conidendrins.

Die leichte Umlagerung des Lignens (1) zu einem Cyclooligen unter Bedingungen, wie sie durchaus auch in der Pflanzenzelle vorliegen können, erklärt erstmals befriedigend das Auftreten der Benzolpentacarbonsäure [84] und der Metahemipinsäure [85] unter den Abbauprodukten des Lignins. Außerdem sind die Versuche ein Modell für die Bildung natürlich vorkommender Lignanolide [86].

Über den Verlauf von Kontakteliminierungen: Halogenwasserstoff-Eliminierung aus gasförmigen Halogenbutanen und -pentanen an Salz- und Oxydkatalysatoren

H. Noller (Vortr.), P. Andréu, G. Kabiersch, W. Löw,
E. Schmitz, H. Hantsche und R. Letterer, München

Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs wird die Primärproduktverteilung bestimmt.

Während Eliminierungen in flüssiger Phase in der Regel von Substitutionen begleitet werden, lassen sie sich am Kontakt für sich allein beobachten. Wie in flüssiger Phase wird die Saytzeff-Orientierung bevorzugt. Meist wird das cis-Olefin vor seinem – thermodynamisch stabileren – trans-Isomer primär bevorzugt (kinetische Bevorzugung). Bei 2-Chlorbutan ist dieser Effekt stärker ausgeprägt als bei 2- und 3-Chlorpentan.

Aus Isomerisierungen (Doppelbindungsverschiebungen und Umlagerungen der Kohlenstoffkette) wird auf ein intermediäres Carbonium-Ion und damit auf einen E1-ähnlichen Mechanismus geschlossen. Einige Befunde dazu: Aus 1-Chlorbutan erhält man (z. B. an $CaCl_2$ und CaO) fast die gleiche Primärproduktverteilung wie aus 2-Chlorbutan (Hauptprodukt cis-2-Buten) [87]. – Aus geradkettigen Halogenpentanen entstehen neben normalen Olefinen auch verzweigte, mitunter als Hauptprodukte. – Neopentylbromid reagiert glatt zu 2-Methyl-1-butene und 2-Methyl-2-butene (Hauptprodukt).

Die Produkte der HCl-Addition an Propylen und 1-Buten mit $CaCl_2$ als Katalysator stützen die Annahme eines intermediären Carbonium-Ions. Man findet ausschließlich Iso-

[84] D. E. Read u. C. B. Purves, J. Amer. chem. Soc. 74, 120 (1952).

[85] H. Richtzenhain, Svensk Papperstidn. 53, 644 (1950).

[86] Zusammenstellung bei: K. Freudenberg u. K. Weinges, Tetrahedron 15, 115 (1961).

[87] H. Noller, W. Löw u. P. Andréu, Naturwissenschaften 51, 211 (1964).

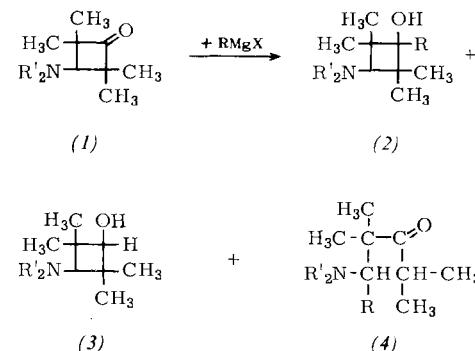
propylchlorid bzw. tert.-Butylchlorid. Mit 2-Buten dagegen ergibt sich 2-Chlorbutan [88].

Die Reaktionen verlaufen kaum stereospezifisch. cis- und trans- α -Chlorstilben reagieren zu Tolan, ersteres allerdings etwas leichter [89]. DL-1,2-Dichlor-1,2-diphenyläthan liefert an CaO und $CaCl_2$ neben trans-Chlorstilben auch (bis ca. 30 % des Gesamtoleins) cis-Chlorstilben, also die Produkte der trans- wie auch der cis-Eliminierung [90]. Die Gegenprobe mit der meso-Form gelang nicht. 2,3-Dichlorbutan gibt ebenfalls die Produkte beider Eliminierungswege, und zwar ist die Primärproduktverteilung bei der DL-Form die gleiche wie bei der meso-Form [91]. Auch diese Befunde stützen die Vorstellung eines E1-ähnlichen Mechanismus mit intermediärem Carbonium-Ion. Die Messungen wurden zwischen 50 und 400 °C nach der Pulstechnik (ca. 1 µl pro Puls) mit gaschromatographischer Analyse ausgeführt.

Zur Ringöffnung von β -Dialkylamino-cyclobutanonen

G. Opitz (Vortr.) und M. Kleemann, Tübingen

Enolisierbare β -Amino-cyclobutanone lagern sich beim Erhitzen unter Ringöffnung in β -Aminovinyl-ketone um. Nicht-enolisierbare β -Amino-cyclobutanone (1) können mit Grignard-Reagentien drei Produkte bilden: 1. durch normale Addition tert. β -Amino-cyclobutanole (2); 2. durch Reduktion sek. β -Amino-cyclobutanole (3); 3. durch Ringöffnung gesättigte β -Aminoketone (4). Die β -Aminoketone (4) können beim Erhitzen unter Abspaltung eines Vinylamins und beim Erwärmen mit Natronlauge unter Abspaltung von Aldehyd und sek. Amin in gesättigte Ketone übergehen.

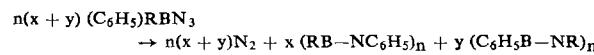


Die Ringöffnung wird als fragmentierungsartige Reaktion gedeutet. Maßgebend für die Neigung zur Ringöffnung ist nicht die Basizität, sondern der elektromere Effekt der Aminogruppe (Pyrrolidino > Hexamethylenimino ≫ Piperidino > Morpholino). Ob normale oder anomale Grignard-Reaktion stattfindet, hängt außerdem in noch nicht deutbarer Weise vom Lösungsmittel und vom metallorganischen Rest ab.

Wanderungsverhältnisse bei der thermischen Zersetzung von Dialkylboraziden

P. I. Paetzold (Vortr.) und P. P. Habereeder, München

Phenyl-alkyl-borazide ($C_6H_5RBN_3$) wurden aus den Chloriden durch Azidierung mit LiN_3 in siedendem Benzol gewonnen. Die thermische Zersetzung der Azide ergab nach



[88] H. Noller, R. Letterer u. P. Andréu, Z. physikal. Chem. NF, im Druck.

[89] P. Andréu, E. Schmitz u. H. Noller, Angew. Chem. 76, 184 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 135 (1964); Z. physik. Chem. NF, im Druck.

[90] H. Noller, Z. Naturforsch. Teil b, im Druck.

[91] H. Noller, H. Hantsche u. P. Andréu, Angew. Chem. 76, (1964), im Druck; Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

ein Gemisch von Viering ($n = 2$, „Cycloborazdien“) und Sechsring ($n = 3$, Borazol). Dabei wanderten der Phenylrest und der Rest R im Verhältnis x:y vom Bor- an das Stickstoffatom. Die Verseifung des Gemisches mit Kaliummethanolat in Methanol lieferte u.a. die freien Amine $C_6H_5NH_2$ und RNH_2 , die gaschromatographisch getrennt wurden. Dabei ergaben sich folgende Wanderungsverhältnisse, bezogen auf den Phenylrest als Standard: o-Tolyl = 1,55; α -Naphthyl = 1,39; n-Butyl = 1,08; Phenyl = 1; Cyclohexyl = 1; p-Chlorphenyl = 0,70; p-Tolyl = 0,29.

Das Kalottenmodell von $(C_6H_5)RBN_3$ zeigt, daß sich die Wirkungssphären von o-Tolyl, α -Naphthyl und n-Butyl mit denen cis-ständiger Azidgruppen überlappen, so daß diese Reste bevorzugt die trans-Stellung einnehmen sollten. Dann folgt aber aus der starken Wanderungstendenz dieser Reste, daß die Azide nach einem Synchronmechanismus zerfallen. Der große Unterschied in der Wanderungstendenz der sterisch gleichwertigen Phenyl- und p-Tolylgruppe läßt sich deuten, indem man die Energie der zu lösenden B-C-Bindung und der zu bildenden N-C-Bindung als Parameter gelten läßt, welche die energetische Lage der Phenonium-Zwischenstufen bestimmen; da der Phenylrest stärker vom N-Atom, aber schwächer vom B-Atom gebunden wird als der p-Tolylrest, wandert er bevorzugt.

Synthese von Zwischenstufen bei der bakteriellen Oxydation des Pyridoxins

E. E. Snell und D. Palm (Vortr.), Berkeley (USA) und München

Die papier- und säulenchromatographische Trennung der Zwischenstufen bei der bakteriellen Oxydation des Pyridoxins (1) durch *Pseudomonas* [92] lieferte keine ausreichenden Substanzmengen zum Studium der enzymatischen Teilreaktionen. Die Zwischenprodukte können jedoch durch chemischen Abbau gewonnen werden.

Die Oxydation von O-methyliertem (1) mit $KMnO_4$ bei $pH = 10$, oder O-benzyliertem (1) in wäßrigem Pyridin ergibt 2-Methyl-3-alkoxy-pyridin-4,5-dicarbonsäuren (66%). Diese lassen sich in Nitrobenzol bei $180^\circ C$ spezifisch zu 2-Methyl-3-alkoxy-pyridin-5-carbonsäuren decarboxylieren. Durch Entmethylieren in $HBr/Eisessig$ oder Entbenzylieren mit H_2 erhält man 2-Methyl-3-hydroxypyridin-5-carbonsäure (2). 2-Methyl-3-hydroxypyridin-4,5-dicarbonsäure (3) wird in Nitrobenzol bei 180 bis $200^\circ C$ unter N_2 zu (2) und der isomeren 2-Methyl-3-hydroxypyridin-4-carbonsäure (4) decarboxyliert. Man trennt chromatographisch an Dowex-1-Formiat mit 0,1 bis 2 N $HCOOH$. Das nicht als Metabolit auftretende (4) [$F_p = 302$ bis $308^\circ C$ (Zers.); R_f -Wert (in tert.Amylalkohol/Aceton/Wasser/Diäthylamin = 40:35:20:5) = 0,79; $\lambda_{max} = 312 \mu\text{m}$ (in 0,1 N HCl), = 307 μm (in 0,1 N $NaOH$)] wurde durch Reduktion seines Methylesters zu dem bereits bekannten 2-Methyl-3-hydroxy-4-hydroxymethylpyridin identifiziert. Die Decarboxylierung von (3) zu (2) und (4) spielt eine Rolle zur Bestimmung des Einbaus radioaktiver Bausteine bei der Vitamin-B₆-Biosynthese.

Asymmetrische Oxynitril-Synthese an der Oxynitrilase des Emulsin-Komplexes

W. Becker und E. Pfeil (Vortr.), Marburg

Oxynitrilase, das Enzym des Emulsin-Komplexes, welches optisch aktives Mandelsäurenitril synthetisiert und spaltet, wurde aus bitteren Mandeln kristallin rein gewonnen. Es handelt sich um ein Flavoproteid ($M \approx 80000$) mit Flavin-adenin-dinucleotid (FAD) als prosthetischer Gruppe. Das Coenzym kann abgespalten werden; die Bruchstücke vereinigen sich wieder zum voll wirksamen Holoenzym.

Die Substratspezifität der Oxynitrilase ist gering. Das Enzym setzt aliphatische Aldehyde mit relativ geringer und

[92] E. E. Snell et al., J. biol. Chemistry 233, 1548, 1555 (1958); 235, 1164 (1960).

aroniatische Aldehyde mit hoher Geschwindigkeit um. Substitution im Benzolring aromatischer Aldehyde kann die Reaktion sehr verlangsamen. Zimtaldehyd und Phenylacet-aldehyd werden nicht umgesetzt; offenbar muß die Carbonylgruppe aus sterischen Gründen direkt am Benzolkern stehen. Die zu umsetzbaren Aldehyden gehörigen Säuren hemmen die Synthese optisch aktiven Oxynitrils, andere nicht. Aromatische Aldehyde, welche vom Enzym umgesetzt werden, löschen die Fluoreszenz des Riboflavins. Offenbar spielt daher die Wechselwirkung zwischen Substrat und Isalloxazin-System des Enzyms für die Oxynitril-Synthese eine Rolle. Aliphatische Aldehyde, die keine Fluoreszenzlösung bewirken, werden auch, aber wesentlich langsamer, umgesetzt. Die Bildungsgeschwindigkeit des optisch aktiven Oxynitrils ist maximal etwa bei $pH = 6$. Kinetische Messungen zeigten [93], daß der Verlauf der Aktivitäts- pH -Kurve durch die Protonierung eines basischen Zentrums bedingt ist, wodurch das Enzym gehemmt wird. Der mit steigendem pH -Wert beobachtete Abfall der Ausbeute an optisch aktivem Oxynitril läßt sich auf dessen unkatalysierte Racemisierung zurückführen. Reaktionsschema: Der Aldehyd wird durch Dreipunktfixierung der Carbonylgruppe an das Enzym angelagert, (Polarisation der C=O-Doppelbindung des Aldehyds $-C^{\delta+}=O^{\delta-}$), das angreifende CN^- -Ion kann also nur von einer Seite herantreten (= stereospezifische Synthese). Aromatische Aldehyde werden zusätzlich durch π -Austauschkräfte (Fluoreszenzlösung) auf dem ebenen Ringsystem des Flavins fixiert (weitere Aktivierung der C=O-Gruppe durch Elektronen-Abzug aus dem aromatischen System). Der Zerfall des Enzym-Substrat-Komplexes ist geschwindigkeitsbestimmend, indem Cyanid-Ionen und Protonen von der aktivierenden Base auf die aktivierte Carbonylgruppe übertragen werden.

Sind α - und γ -Hydroxy-Derivate von sechsgliedrigen Stickstoff-Heterocyclen heteroaromatisch?

W. Pfleiderer, Stuttgart

Die aus Reaktivitätsbetrachtungen abgeleiteten Vorstellungen, daß in sechsgliedrigen Stickstoff-Heterocyclen der heteroaromatische Charakter durch die Einführung von α - oder γ -ständigen Hydroxygruppen zunimmt, werden auf der Basis von pK -Wert-Messungen, Protonenresonanzspektren und Betrachtungen über die Lage von Tautomeriegleichgewicht neu diskutiert.

Die experimentellen Befunde am Pyrimidinsystem müssen übereinstimmend so interpretiert werden, daß in den Hydroxy-Derivaten, die überwiegend als cyclische Säureamide vorliegen, eine stärkere Lokalisierung von π -Elektronen und daher ein abgeschwächter Ringstrom vorhanden sind. Im cyclisch konjugierten System unterbricht die Lactamgruppierung auf Grund ihrer Eigenmesomerie den cyclischen Elektronenfluß. Cyclische Amide sind somit weniger aromatisch als ihre Grundkörper, wenngleich ihre erhöhte Reaktivität gegenüber elektrophilen Agenzien auf Grund eines starken elektromeren Effektes der Lactamgruppe zu einer entgegengesetzten Deutung verleitet.

Oxydation des Indazolinons

H. Plieninger (Vortr.) und Hannelore Zache, Heidelberg

Bei der Oxydation des Indazolinons (1) mit Kaliumpermanganat, Mangandioxid oder Bleitetraacetat entsteht das unbeständige Indazolon (2), das unter Stickstoff-Abspaltung in Benzoësäure übergeht [94]. Die Reaktion verläuft nicht über das Cyclopropenon-Derivat (3), da aus (4) ausschließlich

[93] Unveröffentlichte Versuche.

[94] E. F. Ullman u. E. A. Bartkus [Chem. and Ind. 1962, 93] haben bei der Oxydation von (1) mit Bleitetraacetat in Acetonitril bei tiefer Temperatur eine Lösung von (2) erhalten und konnten dieses mit Butadien abfangen.