

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-alkoxypyridin-4,5-dicarbonsäuren (66%). Diese lassen sich in Nitrobenzol bei $180^\circ C$ spezifisch zu 2-Methyl-3-alkoxypyridin-5-carbonsäuren dekarboxylieren. 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; $\lambda_{max} = 312 \mu$ (in 0,1 N HCl), = 307 μ (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).

aromatische 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.

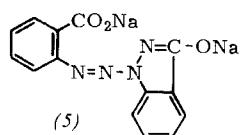
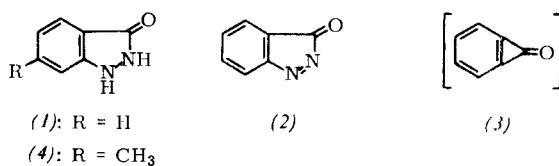
Oxydation des Indazolinons

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 Benzoesäure 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.



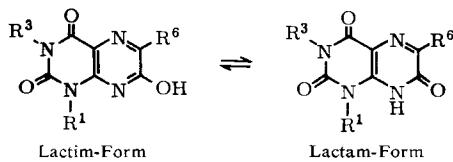
p-Tolylsäure entsteht. Damit ist der von *M. Rosenblum* [95] für die v.-Richter-Reaktion [96] vorgeschlagene Mechanismus gestützt worden.

Bei Oxydation des Indazolinons (1) mit Brom in Natronlauge entsteht ein gelbes Salz, dem die Struktur (5) zugeordnet wird, da es auch durch Kupplung diazotierter Anthranilsäure mit (1) erhalten werden kann. (5) ergibt beim Ansäuern in der Kälte eine gelbe Säure, die sich in organischen Lösungsmitteln unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Benzoesäure zersetzt. Bei längerer Behandlung mit kalter Salzsäure entsteht in Umkehrung des Bildungsvorgangs diazierte Anthranilsäure. Beim Erwärmen von (5) in Wasser entsteht Salicylsäure. Für die Reaktionen werden Mechanismen vorgeschlagen.

Tautomerie in einigen Methyl-Derivaten des 7-Hydroxy-lumazins

H. Prigge, Stuttgart

Im Anschluß an Arbeiten von *Pfleiderer* [97] werden die UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektren des 7-Hydroxy-lumazins in verschiedenen Medien untersucht. Die 7-Hydroxy-lumazine liegen in Tetrahydrofuran in der Lactim-Form vor. Das Tautomeriegleichgewicht hängt in wässriger Lösung von



Zahl und Stellung der Methylgruppen ab. Die Tautomeriekonstanten $K_T = [\text{Lactam}]/[\text{Lactim}]$ lassen sich an Hand der

R_1	R_3	R_6	K_T (20 °C)
CH ₃	CH ₃	H	0,27
CH ₃	CH ₃	CH ₃	0,85
CH ₃	H	CH ₃	1,15
H	CH ₃	CH ₃	2,4

Spektren abschätzen. Die Methylierung am N-1-Atom scheint die Lactam-Form sterisch zu behindern, die Methylierung am C-6-Atom dagegen die Lactim-Form.

Die Spektren werden in bezug auf die Elektronenstrukturen der Neutralmoleküle, der Kationen und der Anionen im Grundzustand und im 1. angeregten Singlettzustand diskutiert. Der der zweiten Absorptionsbande zugehörige Elektronenübergang ist wahrscheinlich in der Längsrichtung des Moleküls polarisiert, während die Übergangsmomente der ersten und dritten Bande senkrecht dazu stehen. Dies geht

[95] *M. Rosenblum*, J. Amer. chem. Soc. 82, 3796 (1960).

[96] *V. v. Richter*, Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 21, 553 (1871); 7, 1145 (1874); 8, 1418 (1875).

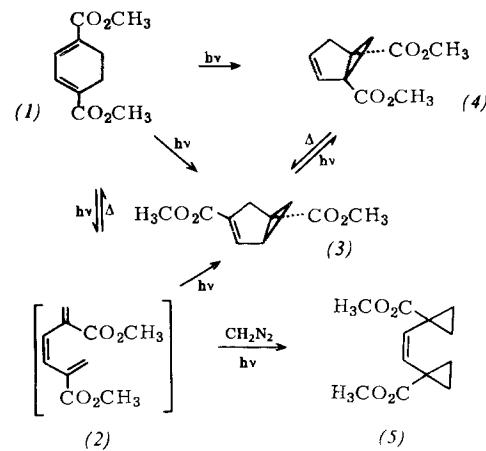
[97] *W. Pfleiderer*, Chem. Ber. 90, 2587 (1957).

aus Substituenteneinflüssen auf die Bandenlagen und -intensitäten sowie aus der Polarisation der Fluoreszenz relativ zu der der Absorption glasartig erstarrter alkoholischer Lösungen hervor.

Photochemische Valenzisomerisierungen von 1,3-Cyclohexadien-Derivaten

H. Prinzbach (Vortr.) und *H. Hagemann*, Freiburg/Brsg.

Die nichtsensibilisierte Bestrahlung des Cyclohexadien-1,3-diesters (1) ($\lambda_{\text{max}} = 307 \text{ m}\mu$) in Äther (Uviolglas-Filter; Hg-Hochdrucklampe Q 81) liefert den bicyclischen Diester (4) (20 bis 25-proz. Ausbeute in $1,5 \times 10^{-2}$ molarer Lösung; mindestens 60-proz. Ausbeute in 3×10^{-3} molarer Lösung). Als sehr wahrscheinliche Zwischenstufen dieser photochemischen Isomerisierung lassen sich das sterisch gehinderte offenkettige 1,3,5-Triien (2) und der [3.1.0]Bicyclus (3) nachweisen. Das nicht isolierbare cis-Triien (2) ($\lambda_{\text{max}} = 240$ bis $245 \text{ m}\mu$; $\epsilon \approx 6500$) – die thermische Rückreaktion zu (1) ist sehr rasch ($\tau \approx 10 \text{ min bei } 20^\circ\text{C}$) – wird mit Diazomethan in 70-proz. Ausbeute als (5) abgefangen. (2) läßt sich photochemisch in Gegenwart von Jod in das thermisch stabilere trans-1,3,5-Triien ($\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ m}\mu$, $\epsilon \approx 13000$) umwandeln. Beim Be-



strahlen von (1) durch ein Pyrex-Filter wird (3) ($\lambda_{\text{max}} = 237 \text{ m}\mu$; $\epsilon \approx 6440$) Hauptprodukt der Isomerisierung. Die photochemische Vinyl-Cyclopropan-Isomerisierung des thermodynamisch stabileren (3) zu (4) läßt sich thermisch ($E_a = -26,3 \text{ kcal/Mol}$) rückgängig machen.

Verbindungen von Quecksilber(I)-halogeniden mit Elementen der 5. Hauptgruppe

H. Puff, Kiel

Durch Tempern von Quecksilber(I)-halogeniden mit rotem Phosphor, Arsen oder Antimon bei 260 bis 450°C wurden ternäre Verbindungen unterschiedlicher Zusammensetzung dargestellt, z.B. HgZX , Hg_2ZX_2 , $\text{Hg}_3\text{Z}_2\text{X}_4$ und $\text{Hg}_4\text{Z}_2\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br oder J ; $\text{Z} = \text{P}$, As oder Sb). Die einzelnen Verbindungstypen sind nicht mit allen genannten Elementen zu verwirklichen, so fehlen bei den Jodverbindungen HgZJ und Hg_2ZJ_2 . Die Substanzen wurden unter bestimmten Bedingungen (Temperatur, Verhältnis $\text{Hg}_2\text{X}_2 : \text{Z}$ u.a.) rein erhalten, sind gut kristallin, schwer löslich und chemisch auffallend beständig, vor allem gegen Säuren. Sie kristallisieren kubisch ($\text{Hg}_4\text{Z}_2\text{X}_3$ und HgSbBr), monoklin (Hg_2ZX_2 und HgZX außer HgSbBr) oder tetragonal ($\text{Hg}_3\text{Z}_2\text{X}_4$). Von den Substanzen des Typs $\text{Hg}_4\text{Z}_2\text{X}_3$ wurden die diffusen Reflexionspektren nach Verdünnen mit BaSO_4 aufgenommen, die eine Absorptionskante zeigen. Daraus kann man einen Abstand der Elektronenbänder zwischen 2,4 eV ($\text{Hg}_4\text{As}_2\text{Cl}_3$) und 1,6 eV ($\text{Hg}_4\text{Sb}_2\text{J}_3$) berechnen.