

strom von den angrenzenden Dachflächen geschützt, deren Versetzungsstufe einen etwas höheren Dampfdruck besitzt. Nach der Theorie kann der Schutz unter Umständen bis ins hohe Vakuum hinein wirksam bleiben, so daß eine kritische Untersättigung nicht bei allen Nadeln aufzutreten braucht.

[VB 808]

Die Bestimmung von Polarität und Asymmetrie chemischer Bindungen aus Kernquadrupol-Kopplungskonstanten

W. Zeil, Kiel [*]

GDCh-Ortsverband Freiburg, am 28. Februar 1964

In Fortführung unserer Untersuchungen über die Abhängigkeit der Bindungseigenschaften vom Grade der Hybridisierung sowie über den physikalischen Nachweis der Delokalisierung von π -Elektronen in Acetylenen haben wir mit Hilfe eines selbstgebauten Kernquadrupolresonanz-Spektrometers, das den Bereich von 15 bis 45 MHz überstreicht, sowie eines Gerätes für den Bereich von 150 bis 350 MHz, die Kernquadrupol-Kopplungskonstanten von Tellur- und Chloracetylen-Verbindungen gemessen.

An den Tellur-Verbindungen erhielten wir folgende Ergebnisse:

	eQq [MHz]	Ionencharakter		Orbital-Elektronen-negativität des Te für	
		Te—C	Te—X	sp ²	pd
Te(CH ₃) ₂ Cl ₂	35,88	2 %	54 %	2,6	1,9
Te(CH ₃) ₂ J ₂	335,0 668,4	4 %	36 %	2,8	1,6

An den Acetylen-Verbindungen wurden folgende Kernquadrupol-Kopplungskonstanten gemessen und der partielle Doppelbindungscharakter der C—Cl-Bindung nach Townes und Dailey [1] berechnet:

	eQq [MHz]	π -Charakter
(CH ₃) ₃ C—C \equiv C—Cl	78,3	0,58
(CH ₃) ₃ Si—C \equiv C—Cl	76,3	0,62
(CH ₃) ₃ Ge—C \equiv C—Cl	76,4	0,62

[VB 810]

Neues über Acyl-heterocumulene

J. Goerdeler, Bonn

GDCh-Ortsverband Krefeld,
am 30. April 1964 in Krefeld-Uerdingen

Acyl-isothiocyanate (1) addieren sich an das β -C-Atom primärer und sekundärer Enamine (2) [2] zu den Verbindungen (3); wie Enamine reagieren auch Acetimidester und -amidine mit aktivierenden Gruppen (Ester, Keton) in α -Stellung. Kondensation von (3) (alkalisch ausgelöst oder spontan) liefert Pyrimidin-4-thione (4) mit Amino- oder Alkoxy-Gruppen in 6-Stellung. Entsprechend werden bei der dehydrierenden Cyclisierung 3,5-Diamino-isothiazole (5) oder 3-Alkoxy-5-amino-isothiazole (5) erhalten (Arbeiten mit U. Keuser).

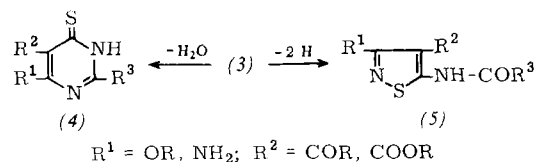
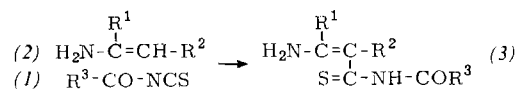
Die monomeren Imido-yl-isothiocyanate (6) gehen leicht in Dimere (Imido-yl-triazin-dithione) über [3]. Andererseits lie-

[*] Anschrift: Karlsruhe, Hertzstr. 16 (Westhochschule).

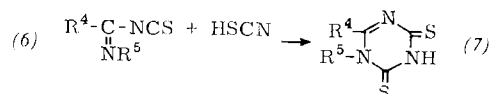
[1] C. H. Townes, Handbuch der Physik. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, Bd. XXXVIII/1, S. 377.

[2] J. Goerdeler u. H. Pohland, Chem. Ber. 96, 526 (1963).

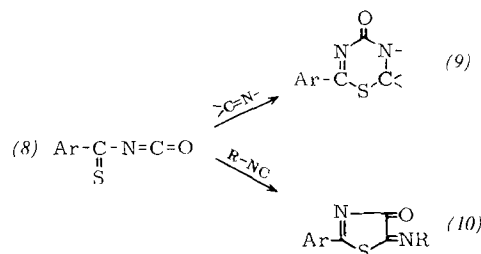
[3] J. Goerdeler u. D. Weber, Tetrahedron Letters 1964, 799.



fern sie Triazindithione (7) auch glatt mit Rhodanwasserstoff. Das bestätigt eine Hypothese von I. Ugi und F. Rosendahl [4], nach der bei der Addition von HSCN an Isonitril intermediär ein Imido-yl-isothiocyanat entstehen soll. Bemerkenswert ist jedoch, daß Methyl- und Phenylsenföli sich nicht an die monomeren Imido-yl-isothiocyanate addieren.



Die thermische Spaltung von 2-Aryl-thiazol-4,5-dionen liefert Thioacyl-isocyanate (8) [5], von denen das Phenyl-Derivat in Substanz isoliert werden konnte (Fp = 16,5 °C). Addition von aromatischen und heterocyclischen Aminen an (8) führt zu den thioacylierten Harnstoffen; im aliphatischen Bereich spielen Nebenreaktionen hinein. Thiobenzoyl-harnstoff kann jedoch glatt durch Verseifung von N-Thiobenzoyl-N'-benzoyl-harnstoff erhalten werden.



Cyclo-1,4-Additionen an (8) mit Morpholinocyclohexen, Dicyclohexylcarbodiimid, Benzalanilin und Phenylisocyanat ergeben Thiazin- oder Thiadiazin-Derivate (9), mit Isonitrilen 2-Aryl-4-oxo-thiazolin-5-imide. Entsprechend reagiert Benzoylisocyanat mit Isonitrilen [6]. Diese (reversiblen) Cycloadditionen lassen sich meist schon mit den Vorstufen der Thioacyl-isocyanate ausführen (Arbeiten mit H. Schenk).

[VB 821]

Zum biologischen Transport von Aminosäuren und Peptiden

J. F. Diehl, Little Rock, Arkansas (USA)

Kolloquium des Deutschen Wollforschungsinstituts an der Technischen Hochschule Aachen, am 5. Mai 1964 [7].

Frühere Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Umsatzes von Gewebeproteinen haben darauf hingewiesen, wie wichtig es ist, die Beschaffenheit der intrazellulären Aminosäurepools zu kennen [8]. Diese wird u. a. durch die Geschwindigkeit des Aminosäuretransports durch die Zell-

[4] I. Ugi u. F. Rosendahl, Liebigs Ann. Chem. 670, 80 (1963).

[5] J. Goerdeler u. H. Schenk, Angew. Chem. 75, 675 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 552 (1963).

[6] Unabhängig hat R. Neidlein die gleiche Isonitril-Reaktion mit Benzoyl- und Thiobenzoyl-isocyanat beobachtet. (Angew. Chem. 76, 500 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 446 (1964).

[7] Ebenfalls vorgetragen im Kolloquium des Max-Planck-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg, am 11. Mai 1964.

[8] J. F. Diehl, Angew. Chem. 73, 684 (1961).

membran bestimmt. Verschiedene Bedingungen können die Transportgeschwindigkeit stark verändern. Werden durch Vitamin-E-Mangel dystrophisch gewordene Kaninchen mit ^{14}C -markierter α -Aminoisobuttersäure (AIB) injiziert, so gelangt diese Substanz viel schneller in die Muskelzellen und verläßt sie schneller als bei gesunden Tieren [9]. Diese Veränderungen im Aminosäuretransport treten schon sehr bald nach Beginn der Vitamin-E-freien Ernährung auf, noch ehe Dystrophiesymptome zu bemerken sind. Die Erhaltung des normalen Membrantransports scheint eine Primärfunktion des Vitamins E zu sein.

Über den Membrantransport von Peptiden ist noch sehr wenig bekannt. Versuche mit isotoopenmarkierten Peptiden natürlicher Aminosäuren werden dadurch sehr erschwert, daß die Peptide rasch hydrolysiert werden und die Aminosäuren an zahlreichen Stoffwechselreaktionen teilnehmen. Zur Vermeidung dieser Komplikationen wurden erstmals Peptide der unnatürlichen, nicht metabolisierbaren Aminosäuren AIB und 1-Aminocyclopentancarbonsäure (= Cycloleucin, CYL) verwendet [10]. Glycyl-AIB-L-alanin, Glycyl-CYL-L-alanin und Glycyl-CYL-L-valin wurden aus ^{14}C -AIB und ^{14}C -CYL

[9] J. F. Diehl, *Biochem. Z.* 337, 333 (1963).

[10] E. A. Young, D. O. Bowen u. J. F. Diehl, *Biochem. biophys. Res. Commun.* 14, 250 (1964).

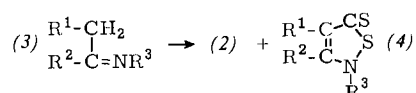
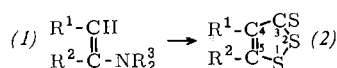
synthetisiert. Diese Peptide werden von *Lactobacillus casei* mehr als 10-mal so schnell angereichert wie freies Glycin. Der Peptidtransport befolgt eine Michaelis-Menten-Kinetik. Selbst wenn die Glycinkonzentration im Außenmedium 100-mal so hoch ist wie die Tripeptidkonzentration, wird die Tripeptidaufnahme nicht gehemmt. *L. casei* hat also Transportwege für Peptide, die von den Transportwegen für Aminosäuren verschieden sind. Die Aufnahme des AIB-Tripeptids, nicht jedoch die der beiden CYL-Tripeptide, wird durch Glycyl-glycyl-glycin kompetitiv gehemmt. Demnach haben diese Bakterien mehr als einen Transportweg für Peptide. Für die Spezifität des Tripeptidtransports ist die Natur der mittelständigen Aminosäure mitbestimmend.

Die freien Aminosäuren gelangen bei geringer Außenkonzentration durch aktiven Transport ins Zellinnere, bei hoher Außenkonzentration auch durch Diffusion. Im Gegensatz hierzu sind bei *L. casei* die Transportwege der untersuchten Peptide saturierbar und auch bei hoher Peptidkonzentration diffundieren die Peptide nicht [11]. Warum *L. casei* und andere Bakterien eine so außergewöhnliche Fähigkeit zur Peptidanreicherung besitzen, ist ungeklärt. Weitere Versuche sollen zeigen, ob auch Zellen höherer Organismen zum aktiven Transport unnatürlicher Peptide fähig sind. [VB 825]

[11] E. A. Young u. J. F. Diehl, unveröffentlichte Versuche.

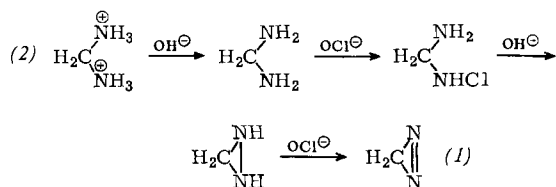
RUNDSCHAU

Die Synthese von Trithionen aus Enaminen, Schwefelkohlenstoff und Schwefel beschreiben R. Mayer, Peter Wittig, J. Fabian und R. Heitmüller. Bei Einwirkung von CS_2 und Schwefel auf Enamine (1) in einem polaren Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, entstehen exotherm bereits bei Raumtemperatur in Ausbeuten von 30–60 % Trithione (2). Abhängig vom Enamin-Typ erhält man mono- oder 4,5-disubstituierte Derivate. Abgespaltenes Amin wird als dithiocarbamidsaures NH_4 -Salz gebunden. Besonders gut reagieren



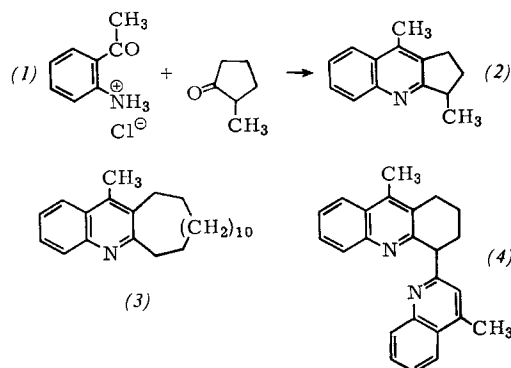
Enamine cyclischer Ketone. Präparativ wertvoll ist die Reaktion der Enamine substituierter Acetaldehyde, da hierbei 4-monosubstituierte Trithione erhalten werden. Trithion selbst wird aus Acetaldehyd-enamin gebildet. Die Synthesen verlaufen wahrscheinlich über nucleophile Addition des β -ständigen Enamin-C-Atoms an eine CS_2 -Doppelbindung, folgende Schwefelung und Cyclisierung. Ketimine (3) reagieren mit CS_2/S zu Trithionen und zu 1,2-Thiazolin-5-thionen (4), einem neuen heterocyclischen System. Anile geben ausschließlich (4). / *Chem. Ber.* 97, 654 (1964) / -Ma. [Rd 898]

Eine einfache Synthese des Cyclo-diazomethans gelang R. Ohme und E. Schmitz. Cyclo-diazomethan (1), der Stammkörper der Diazirine, bildet sich, wenn Methylendiaminsalze (2) unter Rühren bei 0–5 °C in eine NaOCl-Lösung eingetragen werden. (1) wird in einem Stickstoff-Strom fortgeführt, mit starker Natronlauge gewaschen, über Natronkalk ge-



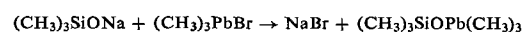
trocknet und bei –50 °C in absolutem Äther absorbiert. (1) entsteht in 26 % Ausbeute. Cyclo-diazomethan ist explosiv und sollte nie in unverdünnter Form gehandhabt werden. / *Chem. Ber.* 97, 297 (1964) / -Kr. [Rd 893]

Eine Verbesserung der Friedländer-Synthese gelang G. Kemper, P. Andratschke, D. Heilmann, H. Krausmann und M. Mietasch. Friedländer stellte substituierte Chinoline dar durch Kondensation von o-Aminobenzaldehyd mit Verbindungen, welche die $-\text{CO}-\text{CH}_2$ -Gruppierung enthalten. Den schlecht zugänglichen und instabilen o-Aminobenzaldehyd ersetzten



die Autoren durch das bequem erhältliche o-Aminoacetonphenon-hydrochlorid (1). Durch Umsatz von (1) mit Cyclanonon – ohne Lösungsmittel – entstehen beispielsweise (2), $K_p = 119^\circ\text{C}/0,45$ Torr, Ausbeute 65 % und (3), $F_p = 62,5$ bis 64°C , Ausbeute 75 %. 2-Acetyl-cyclohexanon kann mit beiden $-\text{CO}-\text{CH}_2$ -Gruppen reagieren. Mit 2 Mol (1) entsteht (4), $F_p = 85-86^\circ\text{C}$, Ausbeute 32 %. / *Chem. Ber.* 97, 16 (1964) / -Kr. [Rd 894]

Die Synthese von Hexaalkylplumbosiloxanen gelang erstmalig H. Schmidbaur und H. Hussek. Das Hexamethyl-Derivat entsteht schon bei Raumtemperatur in ätherischer Lösung nach



in 76-proz. Ausbeute, $K_p = 172^\circ\text{C}/720$ Torr (in trockener Inertgasatmosphäre). Analog wurden die beiden Trimethyltriäthyl-Derivate und das Hexaäthyl-Derivat dargestellt. Die