

steht. An der Bildung von zwei der drei ATP-Moleküle, die in der Atmungskette [95] entstehen, sind wahrscheinlich ein Flavoprotein [96] und ein Chinon [97] beteiligt. Die Oxydation von Phosphorsäure-hydrochinonestern unter ATP-Bildung, die als Modell für den Prozeß *in vivo* angesehen wird [98, 99], ist bereits erwähnt worden.

Diese chemischen Spekulationen sind in manchen Fällen experimentell gestützt; sie verlangen jedoch eine biochemische Bestätigung. Auf alle Fälle geben sie aber eine Basis für weitere Diskussionen. Es ist zum Beispiel sicher, daß Phosphohistidin (50) ein phosphory-

[95] A. L. Lehninger u. C. L. Wadkins, *Annu. Rev. Biochemistry* 31, 47 (1962).

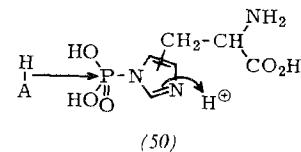
[96] O. Lindberg, B. Grabe, H. Löw, P. Siekewitz u. L. Ernster, *Acta chem. scand.* 12, 598 (1958).

[97] G. E. W. Wolstenholme u. C. M. O'Connor: *Quinones in Electron Transport*. Churchill, London 1961.

[98] M. Vilkas u. E. Lederer, *Experientia* 18, 546 (1962).

[99] V. M. Clark, 14. Mosbacher Colloquium. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964, S. 276.

lierendes Mittel des B-2-a-Typs ist und nicht an oxydativen Reaktionen des B-3-Typs teilnehmen kann, d.h. Phosphohistidin könnte zwar eine Rolle bei der oxydativen Phosphorylierung spielen [100], jedoch nicht, wie die Nicotinamidnucleotide [101, 102], ein acylierendes und ein Redox-System ineinander umwandeln.



In diesem Sinne kann die P-XYZ-Klassifizierung der Phosphorylierungsmittel sowohl der Klärung bekannter als auch der Entwicklung neuer Reaktionen dienen.

*Wir danken für ein I.C.I.-Stipendium an D. W. Hutchinson und für die Zuwendungen des "Department of Scientific and Industrial Research" an A. J. Kirby und S. G. Warren. Die ständige Förderung von V. M. Clark und A. J. Kirby durch das Gonville and Caius College und von S. G. Warren durch das Trinity College wird dankbar anerkannt.*

Eingegangen am 9. Dezember 1963 [A 393]  
Übersetzt von Dr. G. Scheuerbrandt, Freiburg/Br.

[100] P. D. Boyer, *Science (Washington)* 141, 1147 (1963).

[101] D. E. Griffith, *Federat. Proc.* 22, 1064 (1963).

[102] J. A. Barltrop, P. W. Grubb u. B. Hesp, *Nature (London)* 199, 759 (1963).

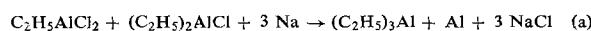
## ZUSCHRIFTEN

### Verlauf der Enthalogenierung von Äthylaluminiumsesquichloriden mit Natrium

Von Ing. Dr. J. Dvořák und prom. Chem. V. Fič

Forschungsinstitut für Makromolekulare Chemie,  
Brno (Tschechoslowakei)

Die Herstellung von Triäthylaluminium durch Enthalogenierung von Äthylaluminiumsesquichloriden mit Natrium [1]

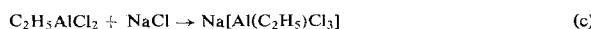


verläuft komplizierter als Gleichung (a) angibt.

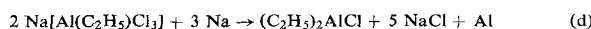
Gibt man zu einer Lösung der Äthylaluminiumsesquichloride in n-Decan bei 120 °C unter intensivem Rühren in einer Stickstoffatmosphäre eine Suspension von Natrium in n-Decan, so reagiert zunächst nur das Äthylaluminumbichlorid. Es entsteht Diäthylaluminiumchlorid, sehr fein dispergiertes Natriumchlorid und metallisches Aluminium.



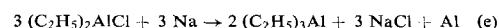
Natriumchlorid reagiert mit Äthylaluminumbichlorid zu einem Komplex  $Na[Al(C_2H_5)_2Cl_3]$ , der ausfällt.



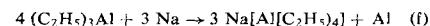
Weiter zugesetztes Natrium reagiert mit diesem Komplex zu Diäthylaluminiumchlorid, Natriumchlorid und Aluminium.



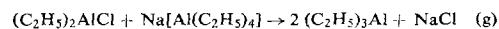
Die Reaktionen (b)–(d) sind stark exotherm und verlaufen sehr schnell. Die Enthalogenierung von Diäthylaluminiumchlorid verläuft langsamer.



Am Ende dieser Reaktion kann im Reaktionsgemisch ein relativer Natrium-Überschuß vorhanden sein, weil Reaktion (e) an der Natrium-Oberfläche abläuft und das Gemisch infolge des ausgeschiedenen Natriumchlorids und Aluminiums schon ziemlich dickflüssig ist. Die Diffusion des Diäthylaluminiumchlorids zur Natrium-Oberfläche kann dann langsamer sein als die Reaktion des Triäthylaluminiums, das an der Natrium-Oberfläche entsteht, mit dem Natrium.

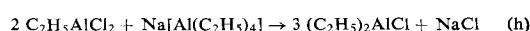


$Na[Al(C_2H_5)_4]$  reagiert mit einem Molekül Diäthylaluminiumchlorid unter Bildung von Natriumchlorid und Aluminiumtriäthyl:



Anders verläuft die Enthalogenierung, wenn man die Sesquichloride zu einer Suspension von Natrium in einem höher-siedenden aliphatischen Kohlenwasserstoff gibt (Temperatur: 120 °C; Lösungsmittel: n-Decan; Stickstoffatmosphäre; intensives Rühren). Da jetzt Natrium im Überschuß vorhanden ist, verlaufen bei jedem Zusatz von Sesquichloriden nacheinander die Reaktionen (b)–(f). Endprodukt dieser Reaktionsfolge ist ein Gemisch des Komplexes  $Na[Al(C_2H_5)_4]$  mit ausgefallenem Aluminium und Natriumchlorid. Setzt man

weiteres Sesquichlorid zu, so wird es vom  $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$  dehalogeniert. Zuerst reagiert  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$



und dann Diäthylaluminiumchlorid nach Gleichung (g).

Eingegangen am 1. Juli 1964 [Z 769]

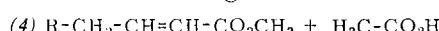
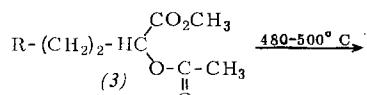
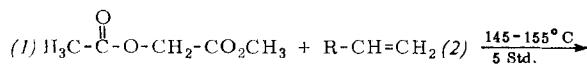
[1] A. v. Grosse u. J. M. Mavity, J. org. Chemistry 5, 110 (1940); Brit. Pat. 762200 (1956); 822971 (1959).

## Radikalische Anlagerung von Acetoxyessigsäure-methylester an Olefine [1]

Von Dr. Ju. N. Ogibin und Dr. G. J. Nikischin

N. D. Zelinskij-Institut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau (UdSSR)

Uns gelang die Synthese von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkencarbon-säure-estern (4) durch Pyrolyse von 2-Acetoxyalkancarbon-säureestern (3) [2], die aus Acetoxyessigsäure-methylester (1) und  $\alpha$ -Olefinen (2) in Gegenwart von Di-tert.-butylperoxyd dargestellt wurden. Das Molverhältnis (1):(2):Peroxyd betrug 10:1:0,25. Über Ausbeuten und Eigenschaften der Produkte informiert die Tabelle.



R	(3)		(4)	
	Ausb. [%]	Kp [ $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ ]	Ausb. [%] [a]	Kp [ $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ ]
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-$	68	115/3	86	67-68/3 [b]
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-$	53	120-121/4		
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_9-$	66	182-183,5/5	80	117-118/1,5
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-$	63	174/4		
$\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_8-$	47	189-190/4	85	144-145/2
$\text{HOH}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_8-$	40	165-167/2		
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	55	135/3	[c]	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2-$	30	111-113/2		

[a] Ausbeute bezogen auf die Vorstufe (3).

[b] 80 % trans-Isomer und 20 % cis-Isomer.

[c] Bei der Pyrolyse entsteht ein Gemisch aus Hexadiensäure-methyl-estern und Acetoxyhexensäure-methylestern.

Eingegangen am 15. Juni 1964 [Z 767]

[1] Vorangehende Arbeiten über die radikalische Anlagerung von Carbonsäuren an Olefine: G. J. Nikischin, Ju. N. Ogibin u. A.D. Petrow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1961, 1397, 1463; 1963, 1816.

[2] R. Burns, D. T. Jones u. P. D. Ritchie, J. chem. Soc. (London) 1935, 400.

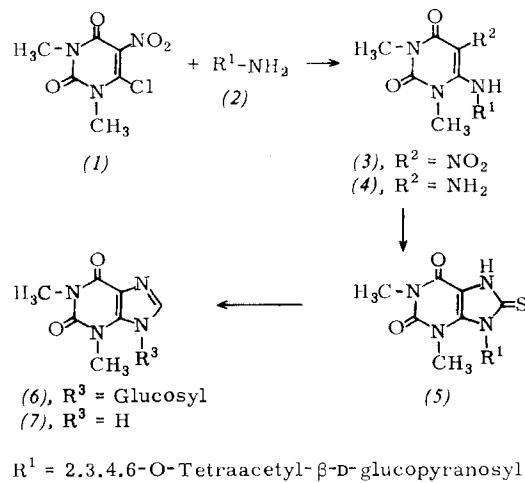
## Synthese des ersten Theophyllin-N-9-glykosids

Von Dipl.-Chem. E. Bühler und Prof. Dr. W. Pfleiderer

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Infolge der Abschirmung des N-Atoms 9 durch die 3-Methylgruppe führen Alkylierungs- und Glykosidierungsreaktionen [1-3] am Theophyllin (7) stets zur Substitution an N-7.

Zur Synthese eines Theophyllin-N-9-glykosids haben wir daher 1,3-Dimethyl-4-chlor-5-nitouracil (1) [\*] mit 1-Amino-2,3,4,6-O-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose (2) in Chloroform bei Zimmertemperatur zum 1,3-Dimethyl-5-nitro-4-(2',3',4',6'-



O-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosylamino)-uracil (3) ( $F_p = 164-166^\circ \text{ C}$ ,  $[\alpha]_{578}^{28} = -299^\circ$ , Ausb. 46 %) umgesetzt.

Die Überführung in das 5-Amino-Derivat (4) gelang durch katalytische Reduktion mit Raney-Nickel/ $\text{H}_2$ . (4) ist labil und ließ sich nicht in reiner Form erhalten. Es wurde sofort mit  $\text{CS}_2$  in Pyridin zur 1,3-Dimethyl-9-(2',3',4',6'-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-8-thioharnäsäure (5) ( $F_p = 163-166^\circ \text{ C}$ ,  $[\alpha]_{578}^{29} = +32,8^\circ$ , Ausb. 10 %) cyclisiert. Die geringe Ausbeute bei der Ringschlußreaktion und die negativen Ergebnisse beim Versuch, (4) mit Orthoameisensäureester/Acetanhydrid oder Dimethylformamidacetal direkt in (6) zu überführen, zeigen, daß die räumliche Nachbarschaft von 3-Methylgruppe und Kohlenhydratrest aus sterischen Gründen der Imidazolbildung entgegenwirkt. Durch Entschwefelung von (5) mit Raney-Nickel und anschließende Entacetylierung mit methanolischem Ammoniak gelang es, das 9- $\beta$ -D-Glucopyranosyl-theophyllin (6) ( $F_p = 218-220^\circ \text{ C}$ ,  $[\alpha]_{578}^{25} = -42^\circ$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 238, 266 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon_{\text{max}} = 3,97, 3,96$ , Ausb. 32 %) zu erhalten. (6) ist das erste strukturell gesicherte Theophyllin-N-9-glykosid. Das in der Literatur [4] genannte 1,3-Dimethyl-xanthosin ist ein Gemisch von mindestens 5 Substanzen, in dem sich nach saurer Verseifung entgegen den Angaben des Autors kein Theophyllin nachweisen ließ. (6) liefert beim Kochen mit 1 N HCl schon nach 15 min Theophyllin (7) und Glucose, die papierchromatographisch und durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurden.

Eingegangen am 8. Juli 1964 [Z 777]

[1] E. Fischer u. B. Helferich, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 210 (1914).

[2] J. M. Gulland, E. R. Holiday u. T. F. Macrae, J. chem. Soc. (London) 1934, 1639.

[3] Y. Ishido u. T. Sato, Bull. chem. Soc. (Japan) 34, 1347 (1961); T. Sato, T. Simadate u. Y. Ishido, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 81, 1440, 1442 (1960); T. Simadate, ibid. 82, 1268, 1270 (1961).

[\*] Für die Überlassung der Darstellungsvorschrift danken wir Dr. C. C. Cheng, Kansas City (USA).

[4] H. Bredereck, Chem. Ber. 80, 401 (1947).

## Darstellung von Difluordiazin und zur Existenz von Chlorfluordiazin

Von Dr. H. W. Roesky, Prof. Dr. O. Glemser und cand. chem. D. Bormann

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Die bekannten Verfahren zur Darstellung von Difluordiazin [1-5] sind entweder präparativ nicht ergiebig oder sehr gefährlich.

Wir fanden ein einfaches, ungefährliches Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung größerer Mengen  $\text{N}_2\text{F}_2$  (1-2 ml trans- $\text{N}_2\text{F}_2/\text{Std.}$ ). Bei Raumtemperatur wird technisches Na-