

## Untersuchungen an Cyclopropenen

B. Föhlisch, Stuttgart

	R <sup>2</sup>	Konfiguration			[α] <sub>578</sub>	Fp [°C]
		R <sup>1</sup>	H   R <sup>2</sup> —C—CO—   N—			
(1)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—	D-(+)	L-(+)	+200 °	137	
(2)		D-(+)	D-(—)	—35 °		117
(3)	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —	L-(—)	D-(—)	—177,5 °	99	
(4)		L-(—)	L-(+)	—11,4 °	110	
(5)		D-(+)	L-(+)	+177 °	100	
(6)		D-(+)	D-(—)	+11,5 °	109,5	
(7)	L-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—	L-(—)	D-(—)	—199,5 °	134	
(8)		L-(—)	L-(+)	+28,6 °	133	
(9)		D-(+)	L-(+)	+193 °	146	
(10)		D-(+)	D-(—)	—34,9 °	127	

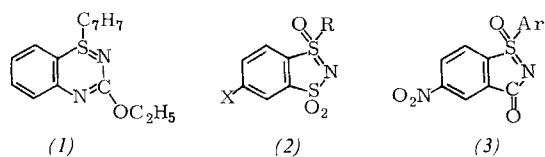
$R^1 = \alpha$ -Phenyläthyl,  $R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4 = \text{tert.-Butyl}$ .

Induktion können aus L-(+)-Methyl-äthyl-acetaldehyd und L-(-)- oder D-(+)-Phenyläthylamin die D-(-)-allo-Isoleucinderivate (7) und (10) bzw. die L-(+)-Isoleucinderivate (8) und (9) hergestellt werden. Die Reaktionen verlaufen mit einer Stereospezifität von 70–75 % und Ausbeuten von 90 bis 95 %. Aus den Diastereomerengemischen erhält man durch Umkristallisieren aus hochsiedendem Petroläther leicht die reinen Aminosäurerivate. Durch Hydrolyse mit halbkonzentrierter Salzsäure können die L-(+)- und D-(-)-Aminosäuren gewonnen werden.

## Heterocyclen mit endocyclischer Schwefel-Stickstoff-Doppelbindung

A. Wagner, Stuttgart

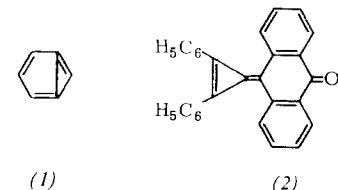
N-o-(Tolylthiophenyl)-O-äthylisoharnstoff-hydrochlorid kann in absolutem Methanol mit Brom und Natriummethylat dehydrierend zu 1-Tolyl-3-äthoxy-1H-1,2,4-benzothiadiazin (1) cyclisiert werden. Im Gegensatz zu den 1-substituierten 1H-1,2,4-Benzothiadiazin-3-onen wird (1) von wäßrigen Säuren und Laugen nicht hydrolysiert.



1-Substituierte 1H-1.3.2-Benzodithiazol-3,3-dioxyde können mit Kaliumpermanganat zu den 1-substituierten 1H-1.3.2-Benzodithiazol-1,3,3-trioxyden (2),  $X = NO_2, H, Hal$ , oxydiert werden. In den Verbindungen (2) ist die  $S=N$ -Bindung hydrolysebeständig. Die 1-Phenylderivate von (2) können mit Nitriersäure bei  $100^\circ C$  in guten Ausbeuten in die 1-m-Nitrophenylderivate übergeführt werden. Die Sulfoximingruppe ist daher ein Substituent II. Ordnung. In den Verbindungen (2),  $X = NO_2$  und  $Cl$ , kann  $X$  mit nucleophilen Reagentien ( $RO^-$ ,  $RS^-$ ,  $N_3^-$ ,  $NH_2R$ ,  $NH_2NH_2$ ) ausgetauscht werden.

5-Nitro-1-aryl-1H-benzisothiazol-3-on-1-oxyde (3) lassen sich ebenfalls mit Nitriersäure im Arylrest in m-Stellung zur Sulfoximingruppe nitrieren. Mit Alkoholaten reagieren die Verbindungen (3) im wesentlichen unter Ringspaltung und Bildung von 2-Alkoxy-5-nitrobenzamiden. 5-Alkoxy-1-aryl-1H-benzisothiazol-3-on-1-oxyde [(3), RO statt NO<sub>2</sub>] entstehen bei dieser Reaktion nur in geringen Mengen.

Im Rahmen von Untersuchungen, die die Synthese von Verbindungen mit Methylenyclopropen-Struktur zum Ziel haben, wurden Vorversuche zur Darstellung des Bicyclo[3.1.0]hexatriens (1) unternommen. Der Hofmannsche Abbau des aus 6-Amino-bicyclo[3.1.0]hex-2-en und Methyljodid erhaltenen Quartärsalzes führt jedoch unter Aufspaltung des bicyclischen Ringsystems zu Benzol [1]. Analog entsteht bei der thermischen Zersetzung des Trimethyl-(bicyclo[3.1.0]hex-6-yl)-ammoniumhydroxyds 1,3-Cyclohexadien.



Substituierte Tetraarylcyclopropene wurden durch Alkylierung aktivierter Aromaten mit Triphenylcyclopropenyliumbromid erhalten. Ein Beispiel für die Reaktionen disubstituierter Cyclopropenylium-Salze mit aromatischen Verbindungen ist die Umsetzung von Diphenylcyclopropenylium-Salzen mit Anthron, die zum 10-(Diphenylcyclopropenyliden)-anthron (2) führt, einer stabilen Verbindung mit Methylencyclopropen-Struktur.

[VB 832]

## Inaktivierung von Proteinen durch Strahlung

K. Rose, Frankfurt/Main

Biochemisches Kolloquium der Universität Gießen  
am 12. Juni 1964

Die primäre Struktur eines Proteins in Konzentrationen um 1 % (physiologische Bedingungen) wird bei Röntgenbestrahlung erst durch Strahlendosen von mehr als  $10^7$  rad meßbar verändert. Dagegen werden Proteine unter gleichen Bedingungen schon durch  $10^5$  rad meßbar inaktiviert. Wichtigste Ursache hierfür sind Veränderungen der sekundären und tertiären Proteinstruktur sowie mehr oder weniger spezifische Veränderungen der aktiven Bereiche. Als Kriterien für die Veränderungen dieser Art untersucht man bei Enzymen meist folgende Eigenschaften: Sedimentationsverhalten, elektrophoretische Eigenschaften, pH-Aktivitäts-Diagramm, Substrat-Aktivitäts-Diagramm, Michaelis-Konstante, Reaktivität funktioneller Gruppen, Titrationskurven, Deuteriumtausch, Rotationsdispersion, Absorptionsspektrum u.ä. Ultraviolettes Licht wirkt zwar spezifischer, aber prinzipiell ähnlich wie ionisierende Strahlung. Besonders aufschlußreich ist es, die teilweise sehr spezifische Wirkung monochromatischen UV-Lichts (z. B. der Wellenlänge 2537 Å) mit der Wirkung der Röntgenstrahlung zu vergleichen. UV-Licht der angegebenen Wellenlänge führt bei sauren pH-Werten mit großer Selektivität zum Bruch von Disulfidbrücken. Sehr häufig beobachtet man eine strenge Korrelation zwischen Bruch der Disulfidbrücken und Inaktivierung. Die Ergebnisse sind ähnlich denen bei chemischen Reduktionsversuchen. Die Inaktivierungsspektren von Proteinen, die durch S-S-Brücken stabilisiert sind, gleichen daher meist dem Absorptionsspektrum des Cystins.

[VB 838]

[1] B. Föhlisch, Chem. Ber. 97, 88 (1964).