

Strahlenchemische Bildung von 1-Benzyl-2,3-diphenylindanen aus Stilben in Gegenwart von Zinn-tetrachlorid

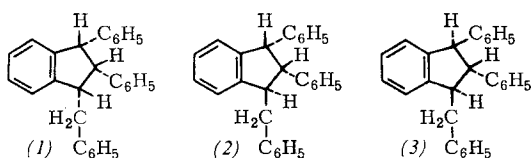
Von Dr. M. Salzwedel, V. Werner und
Priv.-Doz. Dr. D. Schulte-Frohlinde

Strahlenchemisches Laboratorium, Kernforschungszentrum
Karlsruhe

Nach Einwirkung von ^{60}Co - γ -Strahlen [1] auf cis- oder trans-Stilben in Gegenwart von Zinn-tetrachlorid wurden neben Trimere drei Dimere (1)–(3) isoliert:

	Molgew.	Fp [°C]	λ_{max} [m μ]
(1)	360	99–100	274
(2)	360	114–115	275
(3)	360	147–148	281

Der G-Wert für den Verbrauch des Stilbens in äquimolarem Gemisch mit Zinn-tetrachlorid beträgt 105, der G-Wert für die Bildung des Isomerengemisches wurde nach vollständigem Umsatz zu 31,5 berechnet. Auf Grund der UV-, IR-, Massen- und Protonenresonanzspektren und des oxydativen Abbaus



(Produkte: Benzoesäure, o-Benzoylbenzoesäure, Anthrachinon, 2,3-Diphenyl- Δ^2 -inden-1-on und o-Benzoylphenylbenzoyl-benzyl-methan) sind die Dimeren stereoisomere 1-Benzyl-2,3-diphenylindane (1)–(3).

Eingegangen am 13. Oktober 1964 [Z 850]

[1] Dosisleistung der ^{60}Co -Quelle (10000 Curie): $7,7 \cdot 10^5$ r/h.

Nachweis eines heterocyclischen nucleophilen Carbens [1,1a]

Von Dr. H. Quast und Prof. Dr. S. Hünig

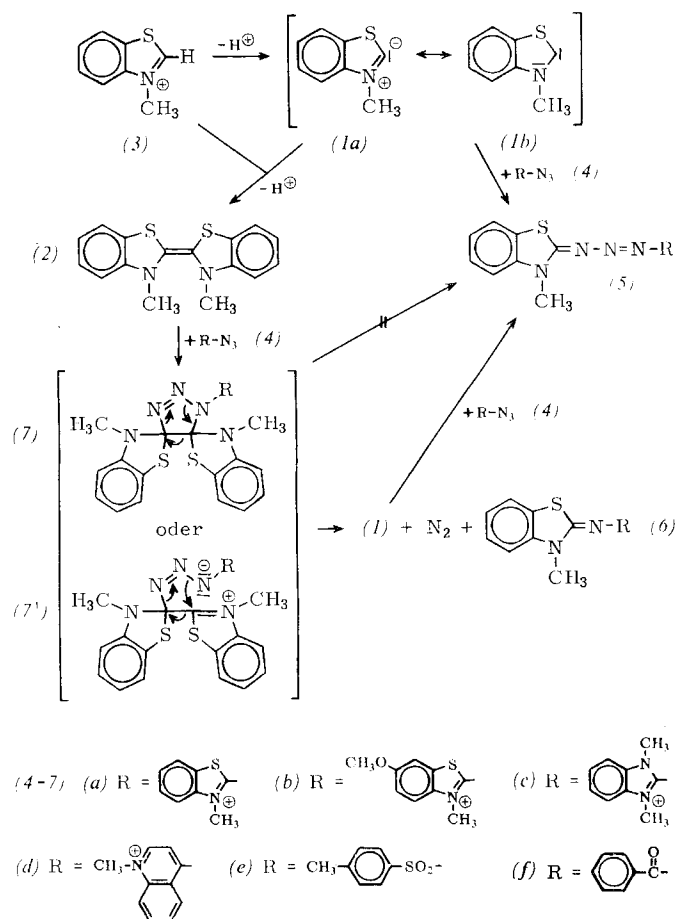
Chemisches Institut der Universität Würzburg

Nachdem eine Dissoziation von Tetraaminoäthylenen in nucleophile Carbene bisher nicht nachzuweisen war [2,3], sind zahlreiche Reaktionen, die nucleophile Carbenen zugeschrieben wurden [4], wahrscheinlich neu zu interpretieren. Da eine kürzlich beschriebene gelbe, kristalline Substanz [5,6] nicht (1), sondern das „Dimere“ (2) darstellt [7], sind – abgesehen vom raschen Austausch α -ständiger Protonen quartärer Heterocyclen [8] und der Bildung „Dimerer“ vom Typ (2) [3–6,9] – keine Reaktionen bekannt, die eindeutig am Carben und nicht am Dimeren angreifen.

Es gelang nun, das kurzlebige, nucleophile Carben (1) durch Deprotonierung aus 3-Methylbenzthiazolium-Salzen (3) (z.B. in Acetonitril mit Triäthylamin oder Äthyl-diisopropylamin [10]) zu erzeugen und durch seine Reaktionen vom Dimeren (2) zu unterscheiden, das sich unter vergleichbaren Bedingungen bildet [5,6].

Verbindung (2) [dargestellt aus (3) mit Natriumhydrid in Dioxan unter N_2 , Ausbeute 70–75 %] liefert mit 2 Mol Azidiniumsalz (4a,b) [11] oder 14 Mol p-Tosylazid (4e) in Acetonitril bei 5 °C 1 Mol N_2 und Gemische der Verbindungen (5) und (6) [21 % (5a), 41 % (6a); 14 % (5b); 50 % (6b); 45 % (5e); 79 % (6e)]. Das besonders reaktions-träge (4d) ergibt dagegen nur 1,3 Mol (6d) und 1,5 Mol N_2 .

Im Gegensatz dazu isoliert man einheitliche Produkte, wenn man (1) in Anwesenheit der Azide (4) aus (3) erzeugt: (4a), (4b) und (4c) ergeben in sehr rascher Reaktion praktisch ausschließlich Triazacyanine [11] [75–80 % (5a), 69 % (5b), 32 % (5c), wogegen aus (4d), (4e) und (4f) N_2 (70–80 %) und ausschließlich die entsprechenden, um zwei N-Atome ärmeren Verbindungen [12] (6d) (53 %), (6e) (62 %) und (6f) (44 %) entstehen.

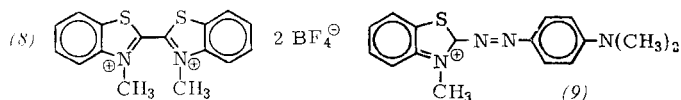


Die Produkte der Reaktionen mit dem „Carben in situ“ zeigen, daß der Reaktionsverlauf entscheidend von der Elektrophilie des Azids bestimmt wird. Nur mit den stark elektrophilen Azidiniumsalzen (4a) bis (4c) erhält man die für eine Abfangreaktion des Carbens (1) zu erwartenden Produkte. Die weniger reaktiven Azide (4d), (4e) und (4f) sind dagegen offenbar nicht in der Lage, (1) in Gegenwart von (3) abzufangen. Da unter den Reaktionsbedingungen leicht das Dimere (2) entsteht [5,6], muß man erwarten, daß in diesem Fall die Reaktion über (2) verläuft.

Die Reaktion von (2) mit Aziden läßt sich verstehen, wenn man ein Addukt (7) oder – weniger wahrscheinlich – (7') annimmt, das unter N_2 -Abspaltung und Bildung von (6) zerfällt. Ebenso wie beim Zerfall des Adduktes von Elektrophilen an Tetraaminoäthylen [3] muß hierbei ein Carben entstehen. Das Schicksal dieses Carbens wird wieder bestimmt durch das reaktivste der anwesenden Elektrophile.

Die N₂-Ausbeuten, das Mengenverhältnis der gebildeten Produkte und der Befund, daß aus (2) und (4e) kein Iminodiazosulfon (5e) entsteht, wenn (2) in der Lösung aus (3) erzeugt wird, beweisen, daß (7) nicht direkt in (5) übergehen kann.

Bei der Reaktion von (2) mit 2 Mol eines Benzoldiazoniumfluoroborats (p-NO₂, p-CH₃, p-N(CH₃)₂) konnte neben einem Mol N₂ nur die um zwei Elektronen ärmere Verbindung (8) [13] (43 %, 26 %, 22 %) gefaßt werden. Das mit (1) zu erwartende (9) [6,14] entsteht nur in Spuren. Die rotbraune



Farbe der Lösungen stammt teilweise von dem instabilen Radikalan, das in seiner Oxydationsstufe zwischen (2) und (8) steht [13].

Eingegangen am 8. Oktober 1964 [Z 838]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] Vgl. auch H. Balli, Angew. Chem. 76, 995 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 809 (1964).

[1a] Um Anschluß an die bisherige Literatur zu finden, behalten wir die Bezeichnung „nucleophiles Carben“ bei, obschon der Betaingrenzstruktur (1a) vermutlich größeres Gewicht zukommt.

[2] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Chem. Ber. 96, 3000 (1963).

[3] D. M. Lemal, R. A. Lovald u. K. I. Kawano, J. Amer. chem. Soc. 86, 2518 (1964).

[4] H. W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 75 (1962).

[5] J. J. Vorsanger, Bull. Soc. chim. France 1964, 119.

[6] H. W. Wanzlick u. H. J. Kleiner, Angew. Chem. 75, 1204 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 65 (1964).

[7] Das sehr luftempfindliche (2) bildet verschiedene Oxydationsprodukte [5], von denen das leicht isolierbare 3,3'-Dimethyl-[dibenzthiazolin-2,2'-spiran] in Lit. [6] als Dimeres (2) angesprochen wurde. Die Identifizierung gelang auf Grund der Eigenschaften der Verbindung in Lit. [6], die uns Prof. Wanzlick freundlicherweise mitteilte.

[8] R. A. Olofson, W. R. Thompson u. J. S. Michelman, J. Amer. chem. Soc. 86, 1865 (1964); H. A. Staab, M.-Th. Wu, A. Mannschreck u. G. Schwalbach, Tetrahedron Letters 1964, 843.

[9] R. Piskala, Tetrahedron Letters 1964, 2587.

[10] S. Hünig u. M. Kiessel, Chem. Ber. 91, 380 (1958).

[11] H. Balli u. F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. 647, 1 (1961); 663, 96, 103 (1963).

[12] Vgl. die Reaktion von Tetramethoxyäthyliden mit p-Tosylazid: R. W. Hoffmann u. H. Häuser, Tetrahedron Letters 1964, 1365.

[13] S. Hünig u. H. D. Scheutzw, Tetrahedron Letters, in Vorbereitung; vgl. S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. 676, 32 (1964).

[14] S. Hünig u. K. H. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. 609, 143 (1957).

Explosion bei der Oxydation von Tetralin mit Wasserstoffperoxyd in Aceton (Stellungnahme)

Von Prof. Dr. W. Treibs, Heidelberg

H. Seidl berichtete kürzlich [1] über eine Explosion bei der Darstellung von Tetralon aus Tetralin mit Wasserstoffperoxyd in Aceton.

Das Verfahren wurde seit seiner Publikation [2] in zahlreichen Versuchen zur Oxydation von offenkettigen und cyclischen Olefinen und Ketonen sowie von Terpenen und Sesquiterpenen ohne Zwischenfall benutzt. Da die ursprüngliche Vorschrift relativ knapp gehalten war, geben wir hier eine ausführliche Vorschrift für die Darstellung von α-Tetralon:

1 g V₂O₅ wird in einem Becherglas portionsweise mit insgesamt 30 ml 10-proz. H₂O₂ übergossen. Unter starker Gas- und Wärmeentwicklung entsteht eine grünbraune voluminöse

Masse, die man in 100 ml 10-proz. H₂O₂/Aceton (20:80 v/v) löst. Die filtrierte Lösung wird zu einer Mischung von 500 g Tetralin und 5 l Aceton gegeben. Unter Rühren oder Umschütteln versetzt man mit 30- bis 40-proz. H₂O₂ in Portionen von 50 ml, hält bei 30 bis 40 °C und wartet jeweils vor Zugabe der nächsten Portion den Farbumschlag von Gelbrot nach Grün bis Braungrün ab. Trennt sich das Gemisch in zwei Phasen, so fügt man Aceton hinzu, bis die Lösung wieder homogen geworden ist. Die Oxydation ist beendet, wenn der Farbumschlag nur noch sehr langsam eintritt. Man setzt etwas frisches Tetralin hinzu, kocht 1 Stunde unter Rückfluß, destilliert das Lösungsmittel ab und trennt den Rückstand im Scheidetrichter. Die wäßrige (untere) Phase wird mit Äther extrahiert, den Extrakt gibt man zur öligen (oberen) Phase und schüttelt das Gemisch mit 100 ml 2 N Lauge und anschließend dreimal mit je 100 ml dest. Wasser aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird im Vakuum auf dem Ölbad fraktioniert.

Das als Lösungsmittel verwendete Aceton wird vorher über KMnO₄ destilliert. Auch reines Methanol ist als Lösungsmittel brauchbar, besitzt aber nach dem Verdünnen mit H₂O₂ gelegentlich eine geringere Lösekraft als Aceton. Mineralsäuren dürfen auch nicht in Spuren anwesend sein.

Eingegangen am 15. Oktober 1964 [Z 856]

[1] H. Seidl, Angew. Chem. 76, 716 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 640 (1964).

[2] W. Treibs, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 7, 1194 (1939); Angew. Chem. 52, 698 (1939); Brennstoffchemie 20, 358 (1939); W. Treibs, G. Franke, G. Leichsenring u. H. Roeder, Chem. Ber. 86, 616 (1953).

Gedämpfte Oszillation bei der Enzymsynthese in Hefe

Von Dr. W. Bernhardt, cand. med. K. Panten und Prof. Dr. H. Holzer [1]

Biochemisches Institut der Universität Freiburg/Brsg.

Muß in einem Regelkreis als Antwort auf eine Störung die Stellgröße verändert werden, so beobachtet man je nach der Natur des Regelkreises eine sprunghafte Änderung, eine asymptotische Annäherung oder eine Annäherung durch gedämpfte Oszillation.

Bei Studien über die Regulation von DPN-abhängiger Glutaminsäure-Dehydrogenase (DPN-GluDH) [2] in Hefe fanden wir, daß gedämpfte Oszillationen der Geschwindigkeit der Enzymsynthese auftreten können. Die Synthese des Enzyms wird durch NH₄⁺ reprimiert [3,4]. Überführt man reprimierte Zellen auf ein Medium mit Glutaminsäure als Stickstoffquelle, so wird durch „Derepression“ DPN-GluDH synthetisiert. Nach einiger Zeit stellt sich ein neuer stationä-

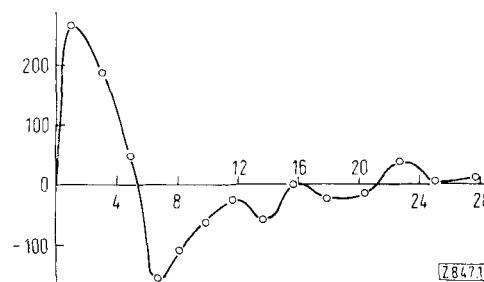


Abb. 1. Geschwindigkeit der Änderung der spezifischen Aktivität DPN-abhängiger Glutaminsäure-Dehydrogenase in logarithmisch wachsenden Zellen von *Saccharomyces cerevisiae* R 59. Die Zellen wurden auf einem Medium mit NH₄⁺ als einziger N-Quelle angezüchtet (Einzelheiten siehe [4]). 3 Std. lang an Stickstoff und Glucose verarmt und erhielten zur Zeit Null L-Glutaminsäure und Glucose. Ordinate: Änderung der spezifischen Aktivität pro Std. Abszisse: Zeit [Std.].