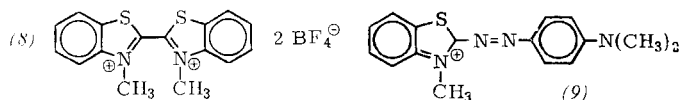


Die N_2 -Ausbeuten, das Mengenverhältnis der gebildeten Produkte und der Befund, daß aus (2) und (4e) kein Iminodiazosulfon (5e) entsteht, wenn (2) in der Lösung aus (3) erzeugt wird, beweisen, daß (7) nicht direkt in (5) übergehen kann.

Bei der Reaktion von (2) mit 2 Mol eines Benzoldiazoniumfluoroborats ($p\text{-NO}_2$, $p\text{-CH}_3$, $p\text{-N(CH}_3)_2$) konnte neben einem Mol N_2 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 Tetramethoxyäthylen 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 V_2O_5 wird in einem Becherglas portionsweise mit insgesamt 30 ml 10-proz. H_2O_2 übergossen. Unter starker Gas- und Wärmeentwicklung entsteht eine grünbraune voluminöse

Masse, die man in 100 ml 10-proz. H_2O_2 /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. H_2O_2 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 KMnO_4 destilliert. Auch reines Methanol ist als Lösungsmittel brauchbar, besitzt aber nach dem Verdünnen mit H_2O_2 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/Brs.

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 NH_4^+ 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-

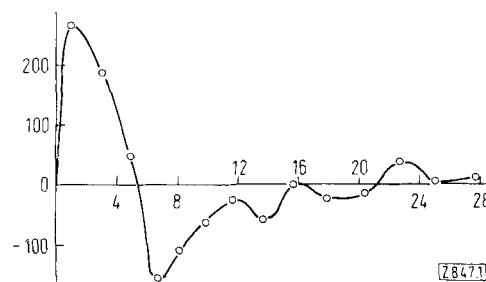


Abb. 1. Geschwindigkeit der Änderung der spezifischen Aktivität DPN-abhängiger Glutaminsäure-Dehydrogenase in logarithmisch wachsenden Zellen von *Saccharomyces cerevisiae* R 59. Die Zellen wurden auf einem Medium mit NH_4^+ als einziger N-Quelle angezüchtet (Einzelheiten siehe [4]). 3 Std. lang an Stickstoff und Glucose verarmt und erhielten zur Zeit Null L-Glutaminsäure und Glucose. Ordinate: Änderung der spezifischen Aktivität pro Std. Abszisse: Zeit [Std.].

rer, fünf- bis zehnmal höherer Gehalt an DPN-GluDH ein. Wie die Abbildung zeigt, findet der Übergang von geringer zu hoher Synthesegeschwindigkeit des Enzyms oszillierend statt. Die Oszillationen treten wahrscheinlich auf, weil die Enzymsynthese durch das als „Corepressor“ wirksame NH_4^+ rückgekoppelt ist. Der Übergang findet nicht sprunghaft oder asymptotisch statt, weil der Rückkoppelungskreis mit Verzögerung arbeitet. Die Verzögerung wird besonders durch zwei Faktoren bedingt: 1. NH_4^+ wird — entsprechend der Vermehrung von DPN-GluDH — nur langsam aus Glutaminsäure freigesetzt; 2. freies NH_4^+ häuft sich erst an, wenn die NH_4^+ -abhängigen Stickstoff-Reserven aufgefüllt sind. Dafür spricht unser Befund, daß Oszillationen nur dann auftreten, wenn man an Stickstoff verarmte Hefezellen für den Versuch verwendet.

Während die Frequenz der für DPNH [5,6] und Gärungs-metaboliten [7] beobachteten Oszillationen im Bereich von 1 min^{-1} liegt, beträgt sie bei der Enzymsynthese $0,1\text{--}0,2 \text{ h}^{-1}$. Derartige Oszillationen könnten am Mechanismus von „biologischen Uhren“ [8] beteiligt sein, deren Periodizität im Bereich von Stunden und Tagen liegt.

Eingegangen am 19. Oktober 1964 [Z 847]

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung danken wir für Beihilfen.

[2] Glutaminsäure-Dehydrogenase katalysiert die Reaktion $\text{L-Glutamat} + \text{H}_2\text{O} + \text{DPN} \rightleftharpoons \alpha\text{-Ketoglutarat} + \text{NH}_4^+ + \text{DPNH}$.

[3] H. Holzer u. G. Hierholzer, *Biochim. biophysica Acta* 77, 329 (1963).

[4] G. Hierholzer u. H. Holzer, *Biochem. Z.* 339, 175 (1963).

[5] B. Chance, R. W. Estabrook u. A. Ghosh, *Proc. nat. Acad. Sci. USA* 51, 1244 (1964).

[6] B. Chance in W. D. McElroy u. B. Glass: *Mechanism of Enzyme Action*. John Hopkins Press, Baltimore 1954, S. 399.

[7] H. Holzer u. R. Freytag-Hilf, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 316, 7 (1959).

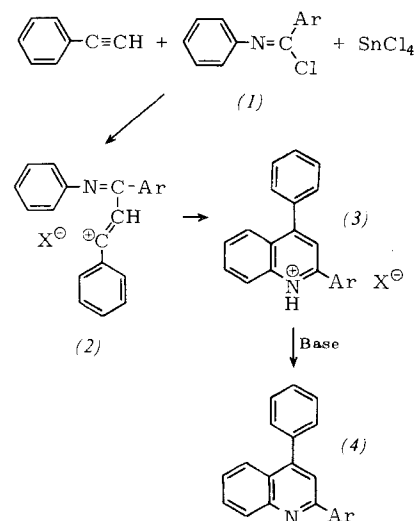
[8] Cold Spring Harbor Symp. quantit. Biol. 25 (1960).

Neue Synthese von Chinolinderivaten

Von Dr. Richard R. Schmidt

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Die große Reaktionsfähigkeit des Phenylacetylen bei der Umsetzung mit aromatischen Säurechloriden und Lewis-Säuren [1,2] ließ bei Verwendung von aromatischen N-Phenyl-imidchloriden (1) die Bildung von 2.4.6-Triaryl-N-phenylpyridinium-Verbindungen erwarten. Der Reaktionsverlauf



entspricht jedoch der von Meerwein [3] gefundenen Chinazolinsynthese und es entstanden Chinolinium-Salze (3). Die elektrophile Substitution am Phenylkern verläuft offensichtlich schneller als die weitere Addition eines Phenylacetylen-Moleküls an das zu erwartende Zwischenprodukt (2).

| | Ar | Fp [°C] | Ausb. [%] bez. auf (1) |
|------|---------------|---------|---------------------------|
| (4a) | Phenyl | 112 [4] | 56 |
| (4b) | p-Tolyl | 106 | 68 |
| (4c) | p-Chlorphenyl | 104 | 69 |
| (4d) | p-Nitrophenyl | 160 | 70 |

Die Reaktion wurde in wasserfreiem Chloroform durchgeführt; sie ist stark exotherm. Phenylacetylen wurde daher so zum Reaktionsgemisch gegeben, daß das Chloroform leicht siedete. Nach dem Erkalten wurde das Chinolinium-Salz (3) abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und mit halbkonzentriertem Ammoniak behandelt. Das gebildete Chinolin-Derivat (4) wurde mit Toluol extrahiert. Durch Vergleich von (4a) mit authentischem 2.4-Diphenylchinolin [4] konnte der Reaktionsverlauf bewiesen werden.

Eingegangen am 23. Oktober 1964 [Z 853]

[1] R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* 76, 437 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 387 (1964).

[2] R. R. Schmidt, *Chem. Ber.*, im Druck.

[3] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Nentwig, *Chem. Ber.* 89, 224 (1956).

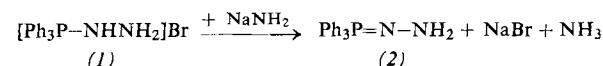
[4] C. Beyer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 20, 1772 (1887).

Triphenylphosphinazin [1]

Von Prof. Dr. R. Appel und Dr. R. Schöllhorn

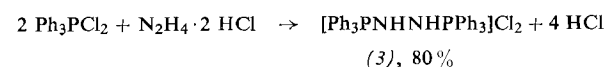
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Die Einwirkung von Triphenylphosphin-dibromid auf Hydrazin [2] liefert das Hydrazino-triphenylphosphoniumbromid (1). Von Zimmer [3] und gleichzeitig von uns [4] wurde beobachtet, daß bei der Deprotonierung von (1) mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak das gelbe N-Aminotriphenylphosphinimin (2), $\text{Fp} = 116\text{--}120^\circ\text{C}$ (Zers.), entsteht, das formal auch als Triphenylphosphinhydrazon bezeichnet werden kann.



Die Verbindung (2) reagiert mit Ketonen nicht zu Phosphazinen, sondern es bilden sich unter Sauerstoffaustausch Phosphinoxid und Ketonhydrazon.

Wir fanden, daß auch die zweite NH_2 -Gruppe des Hydrazins mit Triphenylphosphin-dihalogeniden reagiert, wenn diese mit Hydraziniumchlorid trocken auf $180\text{--}200^\circ\text{C}$ erhitzt werden.



Oberhalb des Schmelzpunktes (265°C) zersetzt sich (3) quantitativ zu Triphenylphosphin, Stickstoff und Chlorwasserstoff. Die Deprotonierung von (3) mit starken Basen, wie Alkaliäminen oder K-tert. Butylat, führt zum Triphenylphosphinazin (4). Auch die Oxydation von (2) mit elementarem Brom ergibt (4).

