

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 Rückkopplungskreis 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 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).

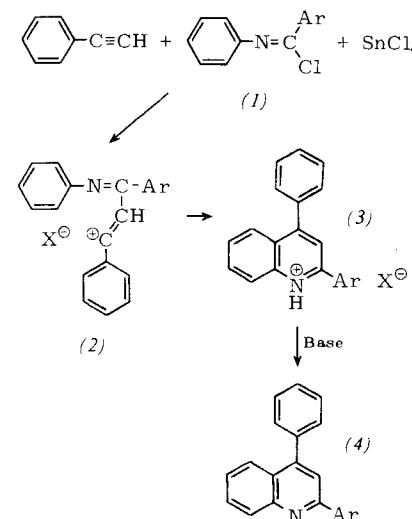
[8] Cold Spring Harbor Symp. quantitat. Biol. 25 (1960).

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



entsprach jedoch der von Meerwein [3] gefundenen Chinolinsynthese 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-Chlorophenyl	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).

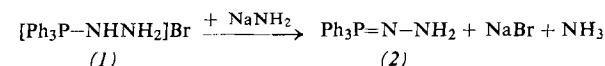
[4] C. Beyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 1772 (1887).

Triphenylphosphinazin [1]

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

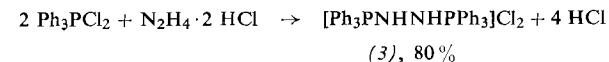
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

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-Amino-triphenylphosphinimin (2), $\text{Fp} = 116\text{--}120^\circ\text{C}$ (Zers.), entsteht, das formal auch als Triphenylphosphinhydrazone bezeichnet werden kann.



Die Verbindung (2) reagiert mit Ketonen nicht zu Phosphazinen, sondern es bilden sich unter Sauerstoffs austausch Phosphinoxyl und Ketonhydrazone.

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) zerstellt sich (3) quantitativ zu Triphenylphosphin, Stickstoff und Chlorwasserstoff. Die Deprotonierung von (3) mit starken Basen, wie Alkaliamiden oder K-tert. Butylat, führt zum Triphenylphosphinazin (4). Auch die Oxydation von (2) mit elementarem Brom ergibt (4).



Triphenylphosphinazin bildet granatrote Kristalle, $F_p = 184^\circ\text{C}$ (Zers.), die sich in Benzol, Tetrahydrofuran, Alkoholen und Cyclohexan gut lösen. Die Lösung in Cyclohexan weist ein Absorptionsmaximum bei 4000 \AA auf. Die Substanz ist diamagnetisch. Sie ist unter Stickstoff stabil, mit Luftsauerstoff reagiert sie rasch zu Triphenylphosphinoxid und N_2 . Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt sie quantitativ in Triphenylphosphin und N_2 . Mit Chlorwasserstoff bildet sich (3) zurück, mit Methyljodid entsteht nur das Monomethylderivat, $F_p = 140^\circ\text{C}$ (Zers.).

Eingegangen am 23. Oktober 1964 [Z 845]

[1] XVII. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Imin-Verbindungen. – XVI. Mitteilung R. Appel, G. Köhnlein u. R. Schöllhorn, Chem. Ber., im Druck. – Wir danken der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

[2] L. Horner u. H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. 627, 161 (1959).

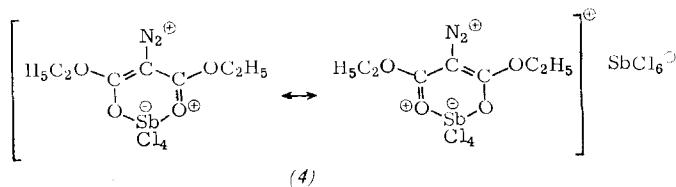
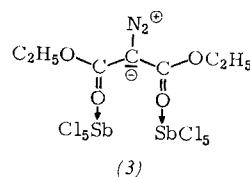
[3] H. Zimmer u. G. Singh, J. org. Chemistry 29, 1579 (1964).

[4] Diskussionsbemerkung zum Vortrag von H. Zimmer in Bonn am 6. Juli 1964.

Chlor- und Antimon-Analyse stehen mit (2) im Einklang. Der geringe HCl -Dampfdruck und die Stabilität der Diazoniumgruppe legen die Struktur eines H-Brückenchelates nahe. Das Absorptionsmaximum der NN-Dreifachschwingung liegt bei 2180 cm^{-1} .

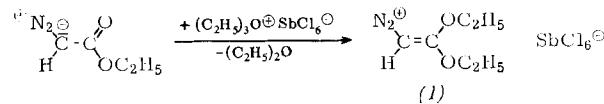
Die Umsetzung von (2) mit der stöchiometrischen Menge Triäthylamin in Methylenchlorid liefert neben Triäthylammonium-hexachloroantimonat quantitativ den Benzoyldiazoessigäure-methylester zurück.

c) Versetzt man eine mit HCl gesättigte Lösung äquimolaren Mengen Antimonpentachlorid und Diazomalonester in Methylenchlorid mit CCl_4 , so kristallisiert überraschenderweise eine aus zwei Mol Antimonpentachlorid und einem Mol Diazomalonester bestehende Substanz aus. Zur gleichen Verbindung gelangt man in besserer Ausbeute (73 %), wenn die Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis zusammengegeben werden. Farblose Nadeln, $F_p = 107-108^\circ\text{C}$ (Zers.) im geschlossenen Rohr.



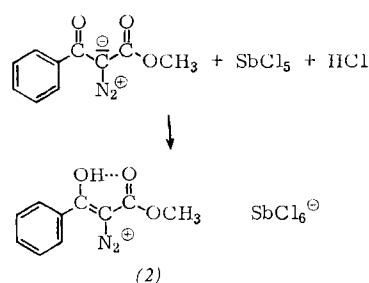
Zwischen den möglichen Strukturen (3) und (4) entscheidet die Leitfähigkeitsmessung in flüssigem SO_2 zugunsten des Diazoniumchelates (4) mit Salzcharakter [2]. Im IR-Spektrum erscheint die scharfe Diazoniumbande bei 2220 cm^{-1} .

Eingegangen am 23. Oktober 1964 [Z 844]



Die Struktur von (1) geht aus der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum hervor. Das Gebiet der Carbonylabsorption ist bandenfrei. Die NN-Schwingung der Diazogruppe ist gegenüber dem Diazoessigester nach höheren Frequenzen verschoben, wie man es für ein Diazoniumsalz erwartet. Die aufgespaltene Bande zeigt zwei scharfe Maxima, ν_1 bei 2180 cm^{-1} , ν_2 bei 2160 cm^{-1} .

b) Aus einer äquimolaren Lösung von Benzoyldiazoessigäure-methylester und Antimonpentachlorid in Methylenchlorid kristallisiert beim Einleiten von HCl das Diazoniumsalz (2) aus, welches sich von der Enolform des Benzoylessigäure-methylesters ableitet. Ausbeute: 78 %, farblose Nadeln, $F_p = 114^\circ\text{C}$ (Zers.) im geschlossenen Rohr.



[1] Über die Darstellung eines stabilen, nichtaromatischen Diazonium-Ions berichtete H. Reimlinger, Angew. Chem. 75, 788 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 482 (1963).

[2] Ein Chelat-Diazoniumsalz mit Cr als Zentralatom beschrieben J. P. Collman u. M. Yamada, J. org. Chemistry 28, 3017 (1963).

Die Aminolyse von Selendioxyd [1]

Von Doz. Dr. R. Paetzold und Dipl.-Chem. E. Rönsch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena und Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie der Technischen Universität Dresden

Bei der Ammonolyse von Selendioxyd entstehen infolge von Redox- und Kondensationsreaktionen zahlreiche Produkte (u.a. Selenstickstoff und Selen) [2,3], was die Deutung der primären Solvolysereaktionen sehr erschwert. Mit Dimethylamin an Stelle von Ammoniak sollte die Umsetzung nach der Solvolyse zum Stillstand kommen.

Wir haben Selendioxyd bei -20°C sowohl mit reinem Dimethylamin als auch mit einer ätherischen Lösung desselben behandelt. Vollständige Umsetzung findet bei einem Molverhältnis $\text{SeO}_2:(\text{CH}_3)_2\text{NH} = 3:4$ statt. In beiden Fällen löst sich das Selendioxyd unter Bildung zweier flüssiger Phasen. Die spezifisch schwere Phase ist zähflüssig und schmilzt bei ca. -35°C . Sie ist in Wasser sehr gut, in Alkohol wenig löslich, in allen organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich.