

daß die Oszillatorenstärke nahezu unabhängig davon ist, ob der Chromophor teilweise in einen aromatischen Ring eingebaut ist oder nicht [6].

Darstellung von (3) [7]:

Äquimolare Mengen methanolischer Lösungen von 3-(N-Methylanilino)-prop-2-en-1-yliden-methyl-phenylammonium-perchlorat und N,N'-Dimethyläthylendiamin werden zu einer großen Menge siedenden Methanols im Laufe einiger Stunden zutropft (Endkonzentration ca. 0,003 Mol/l). Die aus der eingegengten Lösung (ca. 25:1) mit Äther gefällte Substanz (3) wird mehrfach aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Fp = 99,5 °C.

Eingegangen am 20. April 1965 [Z 969]

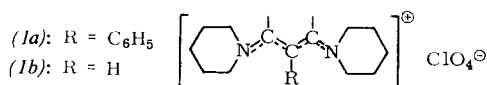
- [1] F. Baumgärtner, E. Günther u. G. Scheibe, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 570 (1956); G. Scheibe, Chimia 15, 10 (1961).
 [2] F. Dörr, J. Kotschy u. H. Kausen, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 11 (1965).
 [3] W. Hoppe u. F. Baumgärtner, Z. Kristallogr., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchem. 108, 328 (1957).
 [4] J. Heiss, Dissertation, Technische Hochschule München, 1964.
 [5] H. Kuhn, Helv. chim. Acta 34, 1308 (1951).
 [6] G. Scheibe, H. J. Friedrich u. G. Hohlneicher, Angew. Chem. 73, 383 (1961).
 [7] K. Feldmann, Diplomarbeit, Technische Hochschule München, 1964.

Photochemische Umlagerung eines Trimethincyaninfarbstoffs aus einer all-trans-Form in eine mono-cis- und di-cis-Form

Von Dr. J. Heiß und Dipl.-Chem. K. Feldmann

Gruppe „Strukturchemie“ und Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Ein Cyaninfarbstoff der Form (1a) [1] zeigt überraschenderweise die gleiche Absorption wie der Farbstoff (1b) ohne



Phenylsubstitution in meso-Stellung, abgesehen vom praktisch additiven Spektrum des Benzols (= Phenylrest) um 40000 cm⁻¹ [siehe Abb. 1: (1b) und (1a₁)]. Hieraus muß ge-

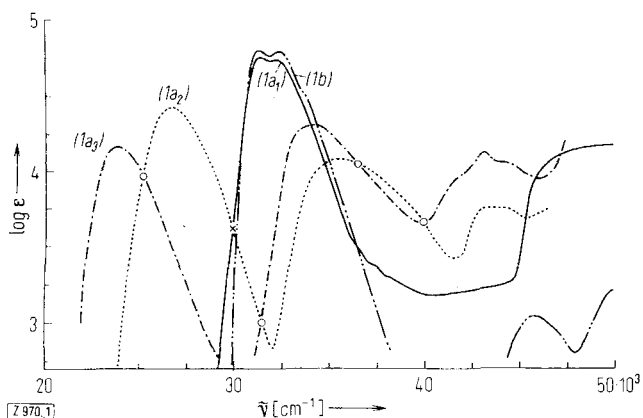


Abb. 1. Absorptionsspektren der Trimethincyaninfarbstoffe (1a) [(1a₁): all-trans-Form; (1a₂): mono-cis-Form; (1a₃): di-cis-Form] und (1b) [all-trans-Form].
 x isobest. Punkt zwischen (1a₁) und (1a₂);
 o isobest. Punkte zwischen (1a₂) und (1a₃).

schlossen werden, daß der Phenylring nicht in der Farbstoffebene liegt, sondern senkrecht dazu steht, und daher keine Resonanz zwischen seinem π-Elektronensystem und dem des Cyaninsystems eintritt. Bestrahlt man den Farbstoff in der Hauptabsorptionsbande, so tritt wie in früher untersuchten Fällen [2] unter Verschwinden der Hauptabsorptionsbande eine neue, aber ungewöhnlich stark langwellig verschobene Bande auf [vgl. Abb. 1: (1a₂).] Dies läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß – wie bei den unsubstituierten offenkettigen Cyaninen – zuerst eine mono-cis-Form gebildet wird und sich der Phenylring dann infolge der nun günstigeren sterischen Verhältnisse in die Farbstoffebene dreht. Die dadurch mögliche Resonanz hat eine über die allgemein für mono-cis-Formen der Trimethincyanine (Δν̄ ≈ 2500 cm⁻¹) [3] hinausgehende langwellige Verschiebung von 4700 cm⁻¹ zur Folge. Strahlt man nun in die neue Bande ein, so tritt eine weitere langwellig verschobene Bande auf [vgl. Abb. 1: (1a₃)], die der di-cis-Form zugeordnet werden muß. Dies konnte durch Synthese der entsprechenden sterisch festgelegten di-cis-Form bewiesen werden [4]. Für beide völlig reversible Umwandlungen konnten isobestische Punkte festgestellt werden. Die Extinktion des ursprünglichen Farbstoffs (1a₁) nimmt nach der Umlagerung an der Stelle seiner Hauptabsorptionsbande um nahezu 2 Zehnerpotenzen ab. Dies läßt sich sehr gut beobachten, da das Absorptionsmaximum von (1a₁) mit dem Absorptionsminimum des neuen Farbstoffs recht genau zusammenfällt [bei 32000 cm⁻¹: (1a₁) all-trans: ε = 54000; (1a₂) mono-cis: ε = 680]. Farbstoffe dieser Art könnten als passiver Q-Switch zur Erzeugung von Riesenimpulsen mit Lasern Bedeutung erlangen [5].

Eingegangen am 20. April 1965 [Z 970]

- [1] Für den Farbstoff danken wir Herrn Doz. Dr. C. Jutz.
 [2] F. Baumgärtner, E. Günther u. G. Scheibe, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 60, 570 (1956).
 [3] J. Heiss, Dissertation, Technische Hochschule München 1964.
 [4] Vgl. G. Scheibe, J. Heiß u. K. Feldmann, Angew. Chem. 77, 545 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Juni-Heft (1965).
 [5] Z. B. F. P. Schäfer u. W. Schmidt, Z. Naturforsch. 19a, 1019 (1964).

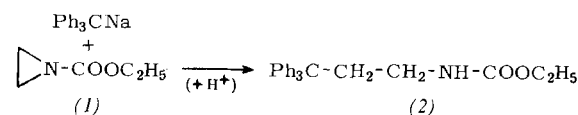
β-Aminoäthylierung CH-acider Verbindungen mit N-Acylaziridinen

Von Dr. H. Stamm

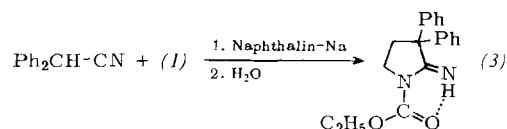
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg

N-Acylierte Aziridine reagieren mit Basen unter Ringöffnung [1].

Wir fanden, daß Tritylnatrium, dargestellt aus Triphenylmethan und Naphthalin-Natrium, in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur mit 1-Äthoxycarbonyl-aziridin (1) zum N-Äthoxycarbonyl-3.3.3-triphenylpropylamin (2) reagiert (Ausbeute 30%).



Das Produkt kristallisiert aus Cyclohexan je nach Konzentration in einer von zwei Modifikationen (Fp = 126–128 °C und Fp = 133–134 °C), deren IR-Spektren in KBr nicht identisch sind, wohl aber in CCl₄ (ν_{C=O} in CCl₄: 1727 cm⁻¹).



Analog wurde Diphenylacetonitril metalliert und umgesetzt. 1-Äthoxycarbonyl-2-imino-3.3-diphenylpyrrolidin (3) [Ausbeute 24%, Fp = 148–150 °C, ν_{N-H} in KBr: 3320 cm^{-1} , in CCl_4 : 3335 cm^{-1} , $\nu_{C=N}$ und $\nu_{C=O}$ ca. 1650 cm^{-1} und 1608 cm^{-1}] läßt sich alkalisch zum 2-Imino-3.3-diphenylpyrrolidin [Fp = 213–213,5 °C, $\nu_{C=N}$ = 1663 cm^{-1} (KBr)] verseifen, das bei der Bildung von (3) auch direkt mit 3,5% Ausbeute als Nebenprodukt entsteht.

Eingegangen am 20. April 1965 [Z 968]

[1] Ringöffnung mit einer N-Base: G. E. Ham, J. org. Chemistry 29, 3052 (1964).

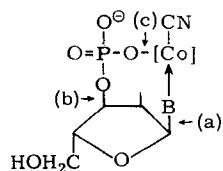
Verlauf der mikrobiellen Umwandlung von Cobalamin-Analogen in Vitamin B₁₂ [1]

Von Dr. P. Renz

Lehrstuhl für Biochemie und Biotechnologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

Herrn Prof. K. Bernhauer zum 65. Geburtstag gewidmet

Cobamide mit verschiedenen Benzimidazol- oder Purinbasen [z. B. (2) und (3)] werden durch *Propionibacterium shermanii* in Gegenwart von 5.6-Dimethylbenzimidazol in Vitamin B₁₂ (1) umgewandelt [2].



(1), B = 5.6-Dimethylbenzimidazol
(2), B = Adenin
(3), B = Benzimidazol
[Co] = Cobinamid-Teil

Dabei bleibt die Bindung (c) erhalten, denn nach der Umwandlung von [³²P]-Adenincobamid (2) [3] in (1) durch *P. shermanii* [2] findet man 93,5% der Radioaktivität in (1). Um zwischen den noch möglichen Spaltstellen (a) und (b) zu entscheiden, synthetisierten wir aus Cobinamid, Benzimidazol und [u-¹⁴C]-D-Glucose mit *P. shermanii* ¹⁴C-markiertes Benzimidazolcobamid (3). Durch Cer-Abbau [5] wurde bewiesen, daß sich die gesamte Radioaktivität [4264 Imp./ (min·mg)] im Riboseteil befand.

P. shermanii bildet [2] aus ¹⁴C-markiertem (3) nicht radioaktives Vitamin B₁₂ (1). Während der Umwandlung muß also die Bindung (b) gespalten werden. Offenbar wird das gesamte Nucleosid durch vorgebildetes α -Ribazol ersetzt.

Dem entspricht, daß man α -Ribazol in Kulturen [6] von *P. shermanii* und α -Ribazol-5-phosphat in Extrakten [7] dieses Organismus nachgewiesen hat.

Eingegangen am 20. April 1965 [Z 977]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] VII. Mitteilung über Biosynthesen in der Cobalamin-Reihe. – VI. Mitteilung: K. Bernhauer, E. Becher, G. Gross u. G. Wilharm, Biochem. Z. 332, 562 (1960).

[2] K. Bernhauer, E. Becher u. G. Wilharm, Arch. Biochem. Biophysics 83, 248 (1959).

[3] Aus ³²P-Cobinamid-phosphat [4] mit *P. arabinosum* synthetisiert.

[4] F. Wagner, Biochem. Z. 336, 99 (1962); F. Wagner u. D. Glatzle, Biochem. Z., im Druck.

[5] W. Friedrich u. K. Bernhauer, Chem. Ber. 89, 2507 (1956).

[6] H. C. Friedmann u. D. L. Harris, Biochem. biophys. Res. Commun. 8, 164 (1962).

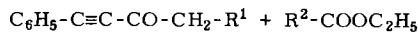
[7] H. C. Friedmann u. D. L. Harris, J. biol. Chemistry 240, 406 (1965).

Eine neue Synthese von γ -Pyronen

Von Dipl.-Chem. H. Schiefer und Prof. Dr. G. Henseke

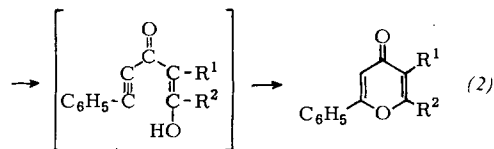
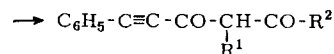
Institut für Organische Chemie
der Bergakademie Freiberg/Sa.

Bei der Acylierung von Phenyläthynyl-ketonen (1) mit Carbonsäureestern in Gegenwart stark basischer Kondensationsmittel entstehen β -Diketone, die beim Freisetzen aus ihren Natriumsalzen in den meisten Fällen sofort zu γ -Pyronderivaten (2a)–(2g) cyclisieren.



(1a), R¹ = H

(1b), R¹ = CH₃



	R ¹	R ²	Lösungsmittel	Kondensationsmittel	T [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]	Lit.
(2a)	H	COOC ₂ H ₅	Alkohol	NaOC ₂ H ₅	–15	75	118–119	[1]
(2b)	H	COOH	Äther	NaOC ₂ H ₅	–15	80	238 (Zers.)	[1]
(2c)	H	H	Äther	NaOC ₂ H ₅	0	40	103–104	[1]
(2d)	H	CH ₃	Äther	NaOC ₂ H ₅	0	25	86–87	[1,2]
(2e)	H	CHCl ₂	Äther	Na	–15	50	141–142	
(2f)	CH ₃	H	Äther	NaOC ₂ H ₅	–15	45	132–133	[3]
(2g)	CH ₃	COOC ₂ H ₅	Alkohol	NaOC ₂ H ₅	0	40	127–128	
(2h)	CH ₃	COOH	[a]				280 (Zers.)	
(2i)	H	CH ₂ Cl	[b]			90	124–125	
(2j)	H	CHO	[c]				121–122	

[a] Aus (2g) durch Verseifung mit konz. HCl.

[b] Aus (2e) durch einstündiges Kochen mit SnCl₂ in essigsaurer Lösung.

[c] Aus (2i) über das Pyridiniumsalz (Fp = 223–224 °C, Zers.) und das Nitron (Fp = 207 °C, Zers.).

Die Reaktionspartner (1 Mol Keton, 2 Mol Ester) werden im Verlauf von 1–4 Std. unter Rühren zum Kondensationsmittel (2 Mol) getropft. Das Gemisch bleibt 1–2 Tage bei 0 °C stehen. Die alkoholischen Lösungen werden mit alkoholischer Schwefelsäure angesäuert, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Bei Verwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat oder Natrium in Äther wird mit Wasser zerlegt und das Pyron durch Ansäuern, Ätherextraktion und Vakuumsublimation des Rückstandes, der beim Abdestillieren des Äthers verbleibt, isoliert. (2c) isoliert man als Pikrat durch Kochen der β -Dicarbonylverbindung mit Pikrinsäure in Äthanol.

Die Chloratome in (2e) sind sehr fest gebunden und werden nur unter energischen Bedingungen (z. B. mit Alkalien) bei gleichzeitiger Ringöffnung abgespalten. Bei der katalytischen Reduktion von (2e) an Pd-Kohle in Alkohol entsteht in 90-proz. Ausbeute (2d).

Eingegangen am 8. April und 3. Mai 1965 [Z 976]

[1] W. Borsche u. W. Peter, Liebigs Ann. Chem. 453, 148 (1927).

[2] S. Ruhemann, J. chem. Soc. (London) 93, 431 (1908).

[3] W. Parker, R. A. Raphael u. D. I. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1958, 3871.