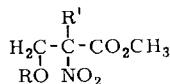


Lösung beim langsamem Versetzen mit 0,5 Äquivalenten Schwefelsäure das Michael-Addukt α,α' -Dinitro- α -alkoxy-methylglutarsäure-dimethylester. Beim Erhitzen von (3) mit Anthracen entsteht 9,10-Dihydro-9,10-(1-nitro-1-methoxy-carbonylthiophenyl)-anthracen (4).

Bei Raumtemperatur ist (3) monatelang unzersetzt haltbar, im Gegensatz zum kürzlich beschriebenen [3] α -Nitro- β -hydroxypropionsäure-äthylester, der ebenfalls als ein „geschützter“ α -Nitroacrylsäure-ester angesehen werden kann.



(1), R = H, R' = Br (4), R = NO₂, R' = CO₂CH₃

(2), R = CH₃, R' = Br

(3), R = CH₃, R' = H

Eingegangen am 12. Juli 1965 [Z 24]

[*] Vorgetragen am 18. Juni 1965 in Clausthal (GDCh-Ortsverband Harz).

[1] K.-D. Gundermann, W. Cohnen u. H.-U. Alles, Chem. Ber. 97, 647 (1964).

[2] A. Dornow u. A. Müller, Chem. Ber. 93, 27 (1960).

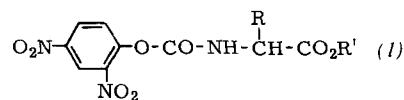
[3] K. K. Babiewskii, W. M. Belikow u. N. A. Tichonowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 160, 103 (1965).

N-(2,4-Dinitrophenyloxycarbonyl)-aminoäureester, neue N-aktivierte Aminoäure-Derivate

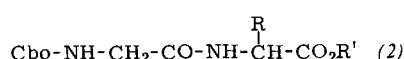
Von Dr. J. Gante

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Durch Umsetzung von Aminoäureestern mit Bis-(2,4-dinitrophenyl)-carbonat [1] (Molverhältnis 1:1) in wasserfreiem Essigester oder in Essigester/Äther (1:2) bei Raumtemperatur wurden die N-(2,4-Dinitrophenyloxycarbonyl)-aminoäureester (1a)–(1d) erhalten. Man isoliert sie nach Auffällung mit Petroläther.



	R	R'	Ausb. [%]	Fp [°C]	opt. Drehung
(1a)	–H	–C ₂ H ₅	77	85–86	
(1b)	–CH ₃	–C ₂ H ₅	45	80–81	
DL-Form					
(1c)	–CH ₃	–CH ₂ –C ₆ H ₅	54	83–84	$[\alpha]_D^{20} = -53,9^\circ$ (c = 1, Essigester)
L-Form					
(1d)	–CH ₂ –S–CH ₂ –C ₆ H ₅	–CH ₂ –C ₆ H ₅	72	87–88	$[\alpha]_D^{21} = -43,4^\circ$ (c = 1, Essigester)
L-Form					



	R	R'	Ausb. [%]	Fp [°C]	opt. Drehung
(2a)	–H	–C ₂ H ₅	64	79–80	
(2b)	–CH ₃	–C ₂ H ₅	35	Öl	
DL-Form					
(2c)	–CH ₃	–CH ₂ –C ₆ H ₅	36	77–78	$[\alpha]_D^{20} = -13,3^\circ$ (c = 0,47, Aceton)
L-Form					
(2d)	–CH ₂ –S–CH ₂ –C ₆ H ₅	–CH ₂ –C ₆ H ₅	41	97	$[\alpha]_D^{25} = -38,6^\circ$ (c = 1, Äthanol)
L-Form					

Die Verbindungen (1a)–(1d) sind farblose bis schwach gelbliche kristalline Substanzen, die sich als N-aktivierte Aminoäureester zur Peptidsynthese eignen. So ergab die Reaktion von (1a)–(1d) mit der äquimolaren Menge Carbobenzoxy-glycin unter Abspaltung von 2,4-Dinitrophenol und CO₂ die

Dipeptide (2a)–(2d). Die Umsetzung wurde entweder durch Zusammenschmelzen der Ausgangsstoffe bei 110 °C oder in Pyridin oder Chloroform/Pyridin (5:1) bei Raumtemperatur durchgeführt.

Eingegangen am 22. Juli 1965 [Z 28]

[1] R. Glatthard u. M. Matter, Helv. chim. Acta 46, 795 (1963).

Photoinitierte Hydrocarboxylierung von Monoolefinen

Von Dr. B. Fell und Dipl.-Chem. J. M. J. Tetteroo

Institut für Technische Chemie,
Technische Hochschule Aachen

Bei der Hydrocarboxylierung [1] höhermolekularer n-Alkine unter Normaldruck zu α,β -ungesättigten Carbonsäuren hängt Inkubationszeit und Reaktionsgeschwindigkeit von der Intensität des einfallenden Lichtes ab [2]. Wir fanden, daß bei Durchführung der Reaktion in ultraviolettem Licht auch die der Hydrocarboxylierung sonst häufig nicht zugänglichen offenkettigen oder cyclischen Monoolefine mit guten Umsätzen und Ausbeuten zu den Carbonsäuren umgesetzt werden können. Ergebnisse zeigt die Tabelle. Jeder Ansatz be-

Olefin	Licht	Rkt.-Dauer [Std.]	Produkt	Umsatz [%]	Ausb. [%]
Cyclohexen	Dunkel	6	Hexahydrobenzoësäure	9,1	83
	Tageslicht	6		24	58
	UV-Licht	6		64	84
	UV-Licht	9		96	83
n-1-Octen	Dunkel	6	keine Reaktion Gemisch isomerer Octancarbonsäuren [a]	9,1	55
	Tageslicht	6		86,5	70
	UV-Licht	6		98	70
	UV-Licht	9			
cis-n-4-Octen	Tageslicht	6	keine Reaktion Gemisch isomerer Octancarbonsäuren [b]	68	17
	UV-Licht	6		91	17
	UV-Licht	9			

[a] 37 % n-Octan-1-carbonsäure, 61 % -2-carbonsäure, je 1 % -3- und -4-carbonsäure.

[b] 2 % n-Octan-2-carbonsäure, 3,5 % -3-carbonsäure, 94,5 % -4-carbonsäure.

stand aus 0,25 Mol Olefin, 0,15 Mol Nickelcarbonyl, 5 Mol Wasser, 0,5 Mol HCl (als konz. Salzsäure eingesetzt) und 200 ml Aceton. Bestrahlt wurde mit einer Tauchlampe Q 81, 70 Watt, der Quarzlampen-GmbH., Hanau. Reaktionstemperatur: 55 bis 60 °C.

Das nicht umgesetzte Olefin wird zum Teil isomerisiert. Nach der Reaktion mit n-1-Octen im Tageslicht besteht das nicht umgesetzte Olefin aus 87,1 % Ausgangsmaterial, 2,8 % cis-n-2-Octen und 10,1 % trans-n-2-Octen; bei Bestrahlung mit UV-Licht betragen die Prozentzahlen 28,8, 13,6 und 57,6 %. Nach der Reaktion von cis-n-4-Octen besteht das nicht umgesetzte Olefin zu 92 % aus dem Ausgangsmaterial, zu 5 % aus trans-n-4-Octen und zu 3 % aus trans-n-3-Octen.

Eingegangen am 19. Juli 1965 [Z 26]

[1] W. Reppe et al., Liebigs Ann. Chem. 582, 1 (1963); E. R. H. Jones, T. Y. Shen u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1951, 766.

[2] J. M. J. Tetteroo, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1965.

Entkopplung der oxydativen Phosphorylierung in Mitochondrien durch NH-acide Benzimidazole

Von Dr. K. H. Büchel und Prof. Dr. F. Korte

Shell Grundlagenforschung GmbH.,
Schloß Biringhoven/Siegburg
und

Dr. R. B. Beechey

Milstead Laboratory of Chemical Enzymology,
Shell Research Ltd., Sittingbourne (England)

Einige elektronegativ substituierte Benzimidazole [1] haben eine starke herbizide und teilweise auch insektizide Wirksamkeit. Sie besitzen niedrige pK_A -Werte (zwischen 4 und 8) und verhalten sich wie schwache Säuren (sie sind löslich in Na_2CO_3/H_2O , fallen beim Ansäuern mit HCl aus und bilden keine Hydrochloride). Die biologische Aktivität steht in Beziehung zu den pK_A -Werten.

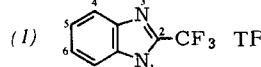
Wir haben die Wirkung solcher Verbindungen auf die oxydative Phosphorylierung in isolierten Rattenherz-Mitochondrien untersucht und gefunden, daß die in der Tabelle genannten Benzimidazole eine ähnliche Entkopplerwirkung wie 2,4-Dinitrophenyl zeigen. Sie hemmen die Regulierung der Atmung durch Adenosindiphosphat (ADP) und stimulieren die Atmung über die „state 3 rate“ [2] hinaus. Sie heben weiterhin die Hemmung der Atmung auf, die durch Oligomycin und Octylguanidin verursacht wird. Außerdem stimulieren sie die ATPase ebenso gut oder etwas besser als 2,4-Dinitrophenol. Die ATP-abhängige, succinat-verbundene NAD-Reduktion im Elektronentransport der Mitochondrien wird gehemmt.

Wie die Tabelle zeigt, wächst die Entkopplungsaktivität exponentiell mit der NH-Acidität der Benzimidazole. N-Methylierung führt zu völligem Verlust der Wirkung auf die Atmungskette. Tetrachlor-2-trifluormethylbenzimidazol (5) gibt

eine vollständige Entkopplung der oxydativen Phosphorylierung schon bei einer Konzentration von 3×10^{-8} M. Es ist der stärkste bisher bekannte Entkoppler.

4.5.6.7-Tetrachlor-2-trifluormethylbenzimidazol

93 g (0,5 Mol) 2-Trifluormethyl-benzimidazol werden in Dichlorbenzol gelöst und auf $120^\circ C$ erhitzt. Unter Röhren wird Chlor eingeleitet (ca. 36 Std., 4 bis 5 l Chlor/Std.). Nach

	pK_A [a]	Entkopplungskonzentration (μM) [b]
(1)  TFB	9,6	500
(2) 5-Chlor-TFB	8,9	14
(3) 5,6-Dichlor-TFB	7,6	0,8
(4) 4,5,6-Trichlor-TFB	6,6	0,2
(5) 4,5,6,7-Tetrachlor-TFB	5,6	0,03
(6) N-Methyl-4,5,6-trichlor-TFB	—	keine Wirkung

[a] In $C_2H_5OH/H_2O = 1:1$.

[b] Der Atmungsverlauf von Rattenherz-Mitochondrien [3] wurde bei $25^\circ C$ mit einer Sauerstoff-Elektrode [4] gemessen. Die Mitochondrien (2–3 mg Protein) wurden in 0,25 M Rohrzucker/1 mM Äthylendiamintetraacetat suspendiert und zu 3,7 ml einer Mischung gegeben, die folgende Komponenten enthielt: 9,3 μM Rohrzucker, 50 μM Dikaliumglutamat und 20 μM $MgCl_2$. Bei Erreichen der „state 4 respiration“ wurden 0,4 μM ADP hinzugefügt, um die „state 3 respiration“ zu erhalten. Bei der Rückkehr zu „state 3“ wurde eine äthanolische Lösung des Benzimidazols hinzugefügt (Ansteigen der Atmungsaktivität). Dann wurde weiteres ADP zugegeben. Wenn die zweite ADP-Zugabe keinen Effekt mehr auf die Atmungsaktivität zeigt, ist das Phosphorylierungssystem entkoppelt.

Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum suspendiert man das kristalline Rohprodukt in siedendem H_2O und leitet erneut Chlor ein, bis der Umsatz zum Tetrachlor-Derivat vollständig ist (ca. 24 Std.). Der Endpunkt der Chlorierung wird durch gaschromatographische Analyse einer Probe bestimmt (96 cm lange Säule, Apiezon L, $250^\circ C$, Helium). Das Produkt wird abgesaugt und aus Xylool umkristallisiert. Ausbeute > 95 %, farblose Kristalle, $F_p = 269^\circ C$. UV: $\lambda_{max} = 223, 273, 290, 301$ ($\log \epsilon = 4,92; 9,94; 3,85; 3,81$).

Eingegangen am 12. Juli 1965 [Z 27]

[1] K. H. Büchel, F. Korte u. A. Trebst, Angew. Chem. 77 (1965), im Druck; Angew. Chem. internat. Edit. 4 (1965) im Druck.

[2] J. B. Chappell, Biochem. J. 90, 237 (1964).

[3] B. Chance u. B. Hagihara: Proc. Vth. Intern. Congr. Biochem., Moskau 1961, Pergamon Press, London 1963, Bd. 5, S. 3.

[4] J. B. Chappell, Biochem. J. 90, 225 (1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zur Kinetik von Protonenübertragungen

Vom 12. bis 14. April 1965 fand in Newcastle-upon-Tyne (England) eine Diskussionstagung der Faraday Society unter dem Thema „The Kinetics of Proton Transfer Processes“ statt. Während der zweitägigen Tagung wurden 20 Vorträge gehalten.

Aus den Vorträgen:

In seinem einleitenden Referat ging M. Eigen (Göttingen) auf allgemeine Gesichtspunkte der Protonen-Übertragungsprozesse ein. Die Geschwindigkeit eines Protonenübergangs wird

wesentlich durch den Grad der Annäherung von Protonen-Donator und -Acceptor im Moment der Reaktion bestimmt. Ein schneller Protonenaustausch wird so durch die Bildung von H-Brücken zwischen beiden Partnern begünstigt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Rekombinationsreaktionen



zahlreicher Systeme in wässriger Lösung wurden bestimmt; sie erreichen meist den Wert einer diffusionskontrollierten Reaktion ($k = 10^{10}$ bis 10^{11} Mol^{-1}). Ist die Basizität des Acceptors größer als die des Donators, so bleibt die Reaktion diffu-