

Die in der Tabelle aufgeführten Verbindungen wurden durch Kondensation entsprechend substituierter o-Phenyldiamine mit überschüssiger Trifluoressigsäure bei 80–100 °C oder durch Substitution von 2-Trifluormethylbenzimidazol (1) hergestellt [6]. Die Verbindung (6) erhält man durch Bromierung (zweifacher molarer Brom-Überschuß) von (7) in siedendem H₂O. Die Verbindung (7) bildet sich bei der Nitrierung von (1) mit HNO₃ (d = 1,52; 60–70 °C, umkristallisiert aus Xylo; Ausbeute 60 %). Verbindung (10) erhält man durch Umsatz des Na-Salzes von (4) mit CH₃J in Acetonitril bei 50 °C.

Eingegangen am 12. Juli 1965 [Z 39]

[1] Eine ähnliche Beziehung zwischen Halbneutralisationspotential und Hemmung der Hill-Reaktion wurde kürzlich bei substituierten Phenylamiden beobachtet: N. D. Camper u. D. E. Moreland, Biochim. biophysica Acta 94, 383 (1965).

[2] A. Trebst u. E. Pistorius, Z. Naturforsch. 20b, 143 (1965).

[3] Der Versuchsanansatz (3 ml) enthielt Chloroplastenfragmente (P₁₈₁ aus Spinat [4]) mit 0,2 mg Chlorophyll, 80 μMol Trispuffer (pH = 8), 5 μMol MgCl₂, 10 μMol Kaliumphosphat, 10 μMol ADP und 20 μMol K₃[Fe(CN)₆] oder 0,3 μMol Vitamin K₃. Belichtung 15 min mit 35000 Lux unter N₂. Die O₂-Entwicklung wurde manometrisch, die ATP-Bildung enzymatisch mit Phosphoglyceratkinese, Triosephosphat-dehydrogenase, Phosphoglycerinsäure und NADH₂ bestimmt. Absolutwert der Sauerstoffentwicklung ohne Hemmstoff: 1300 mm³ O₂ pro mg Chlorophyll und Stunde.

[4] M. B. Allen, F. R. Whatley u. D. I. Arnon, Biochim. biophysica Acta 32, 32 (1959).

[5] Der im Vergleich zum pK_A-Wert hohe pI₅₀-Wert wird durch die im Vergleich zu (8) größere Lipophilie der Verbindung (9) verursacht. Die Korrelation zwischen pK_A- und pI₅₀-Werten wird allgemein durch Einbeziehung von Verteilungskoeffizienten genauer.

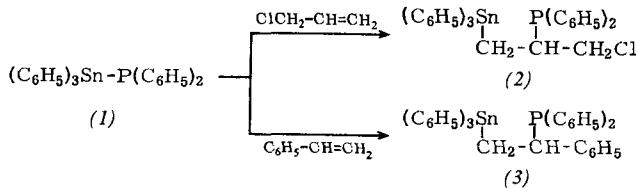
[6] Synthese der Verbindung (5): K. H. Büchel, F. Korte u. R. B. Beechey, Angew. Chem. 77, 814 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 788 (1965).

Addition von Triphenylstannyl-diphenylphosphin an Mehrfachbindungen

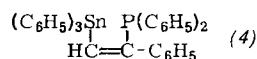
Von Dr. H. Schumann, Dr. P. Jutzi und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

In siedendem Benzol reagiert Triphenylstannyl-diphenylphosphin (1) [1] mit Allylchlorid oder Styrol unter Bildung von 1-Triphenylstannyl-2-diphenylphosphino-3-chlorpropan (2), Fp = 39 °C, bzw. 1-Triphenylstannyl-2-phenyl-2-diphenylphosphino-äthan (3), Fp = 59 °C.



Mit Phenylacetylen bleibt die Reaktion auch bei großem Überschuß an (1) auf der Stufe des 1-Triphenylstannyl-2-phenyl-2-diphenylphosphino-äthylen (4), Fp = 45 °C, stehen.



Die Verbindungen (2), (3) und (4) lassen sich nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum leicht aus Pentan kristallisieren (Anreiben) und aus Benzol/Pentan umkristallisieren. Nicht umgesetztes (1) wird vorher durch längeres Rühren unter Luftzutritt zu unlöslichem Triphenylstannyl-diphenylphosphinat oxydiert und durch Absaugen entfernt.

In Analogie zur Hydrostannierung [2] nehmen wir einen radikalischen Reaktionsverlauf an. Dafür spricht auch die beachtliche Ausbeutesteigerung nach Zusatz geringer Mengen von Azoisobuttersäurenitril:

(2): 26 % → 65 %, (3): 16 % → 68 % und (4): 21 % → 78 %.

Isomerengemische wurden bei den Umsetzungen auch mit Hilfe chromatographischer Methoden nicht gefunden. Die angegebenen Strukturen sind aus der Überlegung abgeleitet, daß der voluminöser Triphenylstannylrest an der olefinischen Doppelbindung das endständige Kohlenstoffatom bevorzugt. IR- und NMR-Spektroskopie ergaben keinen Strukturbeweis. Die erstaunlich hohe Löslichkeit von (2), (3) und (4) in Benzol, Pyridin und Schwefelkohlenstoff reichte nicht aus, um bei ¹H-NMR-Messungen die mit Sn und P koppelnden Protonen der aliphatischen C-Atome neben den 25 bzw. 30 Protonen der Phenylkerne zu erkennen. Auch die durch zahlreiche Kopplungen äußerst komplizierten Sn- und P-NMR-Spektren konnten nicht gedeutet werden. Eine endgültige Klärung dürfte erst die in Angriff genommene Röntgenstrukturuntersuchung bringen.

Eingegangen am 12. Juli 1965 [Z 50]

[1] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 2, 159 (1964).

[2] W. P. Neumann, Angew. Chem. 76, 849 (1964).

β,β,β -Trichloräthylalkohol als Phosphorsäure-Schutzgruppe bei der Synthese von Mononucleotiden

Von Dr. F. Eckstein

Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin, Göttingen

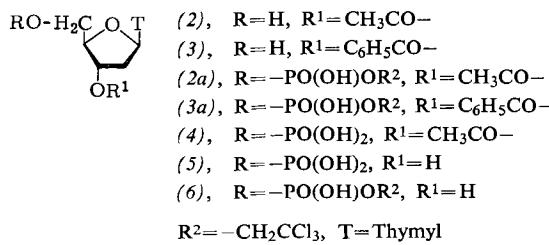
Um bei der Darstellung von Mononucleotiden die Bildung von Diestern zu vermeiden, kondensiert man das zu phosphorylierende Nucleosid mit einem Phosphorsäure-monester, dessen Estergruppe leicht abgespalten werden kann. Wir fanden, daß der Phosphorsäure- β,β,β -trichloräthylester (1) [1] im sauren und alkalischen Bereich beständig ist und sich durch Reduktion spalten läßt. Man erhält ihn durch Umsetzung (2,5 Std., 60 °C) von β,β,β -Trichloräthanol und Tris-triäthylammoniumphosphat mit Trichloracetonitril als Kondensationsmittel [2] (Molverhältnis der Komponenten: 20:1:20). Man isoliert den sauren Ester durch Überführen in das Cyclohexylammoniumsalz und Umkristallisieren aus Dioxan/Äthanol (1:1). Der Schmelzpunkt des Cyclohexylammoniumsalzes beträgt 194–199 °C. Die Ausbeute beträgt 46 %.

Wir kondensierten 3'-O-Acetylthymidin (2) oder 3'-O-Benzoylthymidin (3) (Fp = 96–100 °C) und (1) in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid in Pyridin (72 Std., Raumtemperatur, Molverhältnis der Komponenten: 1:2,5:5). Nach Aufarbeitung durch Chromatographie an einer 0,2 cm dicken Kieselgelpalte (Kieselgel PF 254 Merck, Chloroform/Methanol = 6:4) erhielten wir die Ester (2a) und (3a). Ihre Cyclohexylammoniumsalze schmelzen bei 120–124 °C bzw. 236–238 °C. Den Ester (2a) erhält man auch aus 3'-O-Acetylthymidin-5'-phosphorsäure (4) und β,β,β -Trichloräthanol in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid in Pyridin (72 Std., Raumtemperatur, Molverhältnis der Komponenten 1:5:5, Ausbeute: 80 %).

Thymidin-5'-phosphorsäure (5) und β,β,β -Trichloräthanol lieferten bei Kondensation mit Dicyclohexylcarbodiimid in Pyridin (72 Std., Raumtemperatur, Molverhältnis der Komponenten 1:21:10) den Ester (6) mit 52 % Ausbeute. Das Cyclohexylammoniumsalz schmilzt bei 207–210 °C.

Die Nucleosid-phosphorsäure- β,β,β -trichloräthylester sind in Pyridin in Gegenwart eines 5-molaren Überschusses an Di-

cyclohexylcarbodiimid stabil. Die Schutzgruppe läßt sich durch Behandeln mit Cu/Zn in 80-proz. Essigsäure (5 Std., Raumtemperatur) oder in Dimethylformamid (1 Std., 50 °C) abspalten. Die freie Säure wird als Pyridiniumsalz isoliert (Merck-I-Ionenaustauscher). Die Verbindungen (2a) und (6) lieferten die Mononucleotide (4) bzw. (5) in Ausbeuten von 80–95% (spektroskopisch bestimmt).



Eingegangen am 2. August 1965 [Z 53]

[1] E. Cherbuliez, A. Gabbai, H. Probst, A. Yazgi u. J. Rabino-witz, Helv. chim. Acta 45, 2282 (1962).

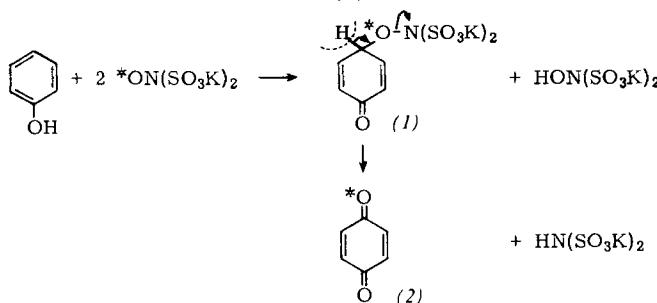
[2] F. Cramer u. G. Weimann, Chem. Ber. 94, 996 (1961).

Zum Verlauf der Bildung von Chinonen aus einwertigen Phenolen mit Kalium-nitrosobissulfat

Von Prof. H.-J. Teuber und Dipl.-Chem. K. H. Dietz

Institut für Organische Chemie
der Universität Frankfurt/Main

Kalium-nitrosobissulfat (Frémys Salz) führt in p- oder o-Stellung von Phenolen eine neue Sauerstoff-Funktion ein. Neben dem so gebildeten Chinon (2) entstehen Hydroxylimido- und Imidobissulfat [1].



Trifft die Annahme zu, daß die chinitrolartige Zwischenstufe (1) durchlaufen wird, so muß das neue Sauerstoffatom des Chinons (2) aus dem Frémyschen Salz und nicht aus dem Lösungsmittel (Wasser, Alkohol, Aceton) stammen [2]. Tatsächlich fanden wir bei der Oxydation von 2,6-Dimethylphenol zu 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon mit Kalium-nitrosobissulfat, das an der Nitrosogruppe mit ¹⁸O markiert war, die Markierung zu 97% in der neuen Sauerstoff-Funktion des Chinons wieder. Die Nitrosogruppe des Frémyschen Salzes tauscht ihren Sauerstoff unter den gewählten Bedingungen nicht mit dem Lösungsmittel aus. 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon zeigt bei 0 °C keinen, bei höherer Temperatur einen geringen Austausch mit dem Lösungsmittel.

Auch die Bildung von o-Chinonen entspricht dem vorstehenden Schema. Jedoch beträgt die Markierung z. B. im Fall des 3,4-Dimethyl-1,2-benzochinons [3] nur 65 bis 70% infolge eines leichteren Austauschs mit dem Lösungsmittel.

Eingegangen am 19. Juli 1965 [Z 33]

[1] H.-J. Teuber u. W. Rau, Chem. Ber. 86, 1036 (1953).

[2] Die Schwefelsäure-Gruppen des Fremyschen Salzes scheiden als Sauerstoff-Donatoren schon wegen der Bildung der genannten anorganischen Produkte aus, was sich durch Markierungsversuche bestätigen läßt.

[3] H.-J. Teuber u. G. Staiger, Chem. Ber. 88, 802 (1955).

Synthese und Eigenschaften des Tantaloxydnitrids TaON

Von Prof. Dr. G. Brauer und Dr. J. R. Weidlein

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Bei der Darstellung des roten Tantalnitrids Ta₃N₅ [1] aus Ta₂O₅ und NH₃ treten Zwischenprodukte wechselnder Farbe auf. Wir fanden jetzt, daß der Farbwechsel auf die vorübergehende Bildung eines Tantaloxydnitrids TaON zurückzuführen ist. Diese Verbindung entsteht in reiner Form, wenn man Ta₂O₅ oder Ta₃N₅ in einem Ammoniakstrom mit geringem Wassergehalt auf etwa 800 °C erhitzt.

Tantaloxydnitrid TaON ist gelbgrün; Dichte: 10 g/cm³. Seine monokline Kristallstruktur ist wahrscheinlich vom Typ des Zirkondioxys Baddeleyit [2]; Gitterkonstanten: a = 4,966, b = 5,034, c = 5,185 Å und β = 99,65°.

Eingegangen am 28. Juli 1965 [Z 42]

[1] G. Brauer u. J. R. Weidlein, Angew. Chem. 77, 218 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 241 (1965).

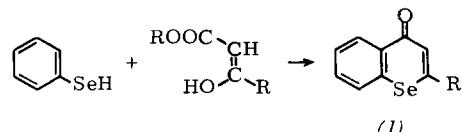
[2] D. K. Smith u. H. W. Newkirk, Acta crystallogr. 18, 983 (1965).

Synthese von 1-Selenochromonen

Von Dr. F. Bossert

Pharmazeutisch-Wissenschaftliche Abteilung
der Farbenfabriken Bayer AG., Werk Elberfeld

Wir fanden, daß man aus Selenophenol und β-Ketocarbon-säureestern in Polyphosphorsäure 1-Selenochromone (1) erhält. Mit Acetessigester entsteht das 2-Methyl-1-selenochromon (1), R=CH₃, Fp = 100 °C, mit Benzoylessigester das 2-Phenyl-1-selenochromon (1), R=C₆H₅, Fp = 127–128 °C, und



mit 4-Methoxybenzoylessigester das 2-(4-Methoxyphenyl)-1-selenochromon (1), R=C₆H₄OCH₃, Fp = 150–152 °C. Man tropft die Lösung von 0,1 Mol Selenophenol und 0,12–0,14 Mol β-Ketocarbonsäureester innerhalb einer Stunde zu 350 g Polyphosphorsäure von ca. 90 °C, erhitzt noch etwa 3 Std. auf 90–100 °C und gießt das Gemisch auf Eis. Man nimmt in Äther auf, wäscht mit Wasser, verd. Natronlauge, Wasser, trocknet und destilliert den Äther ab. Die mit 40–50% Ausbeute anfallenden Rohprodukte werden durch Umkristallisieren aus Methanol, Äthanol oder Benzol/Ligroin gereinigt. Die Struktur der Produkte wurde IR- und NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den entsprechenden Thioverbindungen bewiesen.

Eingegangen am 23. August 1965 [Z 54]

Pyrimidine aus Cyansäureestern und CH-aciden Verbindungen

Von Dr. E. Grigat und Dr. R. Pütter

Wissenschaftliches Laboratorium
der Zwischenproduktenabteilung der Farbenfabriken
Bayer AG., Leverkusen

Bei der Umsetzung von Cyansäure-arylestern (1) mit Cyanessigsäureester (2) zu Aryloxyiminomethyl-cyanessigestern (3) entstand in einem Fall ein Pyrimidin-Derivat (4) als Nebenprodukt [1]. Wir fanden [2, 3], daß man (4) als Haupt-