

von CH_2 -Gruppen merklich auf ($2950\text{--}2930\text{ cm}^{-1}$). Die auf die symmetrische CH_2 -Valenzschwingung zurückgehenden Absorptionsbanden sind im allgemeinen sehr schwach.

Allylgruppen zeigen eine Absorption bei $1640\text{--}1637\text{ cm}^{-1}$; der Bromallylrest absorbiert bei 1620 cm^{-1} und ist neben der Allylgruppe sehr gut zu erkennen. Vinylsubstituenten geben eine Bande bei $1630\text{--}1628\text{ cm}^{-1}$. Δ^1 -Cycloolefine als Substituenten an C-5 zeigen dagegen keine Absorption zwischen 1680 und 1600 cm^{-1} . In der Allyl-cyclopentenyl-barbitursäure fehlt außerdem die Allylabsorption.

Alkoholische OH-Gruppen an C-5 ergeben eine starke Absorptionsbande um 3470 cm^{-1} . Phenylsubstituenten erkennt man an drei scharfen Banden bei 1590 , 1575 und 1490 cm^{-1} . Im Spektrum des Luminals tritt die Bande bei 1590 cm^{-1} nur als uncharakteristische Schulter auf.

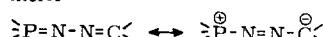
27

Zur Ladungsverteilung in Phosphazinen

H. Goetz, Berlin

Das strittige Problem möglicher $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Konjugationen wurde an Phosphazinen des Typs $(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{N}-\text{N}=(9\text{-fluorenyl})$ (1) mit $\text{X} = \text{H, Cl, Br, OCH}_3$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sowie entsprechender Alkyl-diphenyl- und Trialkyl-Verbindungen, ferner an Phosphazinen des Typs $(p\text{-X-C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{p-Y-C}_6\text{H}_4)(\text{p-Z-C}_6\text{H}_4)$ (2) mit $\text{Y} = \text{Z} = \text{H, Cl}$ sowie $\text{Y} = \text{H, Z} = \text{NO}_2$ mit Dipolmomentmessungen und UV-spektroskopisch untersucht.

Die Dipolmomente liegen je nach Substituenten zwischen 5 und 10 D . Für den Grundzustand kann man auf eine Mesomerie



schließen, an der die polare Grenzform stark beteiligt ist, und zwar beim Typ (2) in stärkerer Abhängigkeit von den Substituenten Y und Z als von X . Der Einfluß von X ist mit rein induktiven Effekten nicht erklärbar.

In den UV-Spektren zeigen alle Verbindungen einen langwelligeren $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, der dem Chromophor $\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ zugeordnet werden kann. Die Solvatochromie weist auf einen isoenergetischen Punkt [*] hin, was die Aussagen der Dipolmomentuntersuchungen bestätigt. $\text{n} \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sind nicht erkennbar. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang ist gegenüber dem entsprechenden Übergang in symmetrischen und asymmetrischen Diketazinen $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ erheblich bathochrom verschoben. Dies ist jedoch nicht auf eine Konjugation über den Phosphor hinweg zurückzuführen, sondern auf eine starke Erniedrigung der Anregungsenergie durch die Mesomerie im Grundzustand. Die Substituenten X beeinflussen die Lage dieses $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs beim Typ (2) wesentlich geringer als die Substituenten Y und Z . Der Phosphor wirkt als Konjugationssperre. Darüber hinaus ist im Grundzustand (π) im Sinn eines qualitativen LCAO-MO-Modells eine Wechselwirkung der p_z -Orbitale der am Phosphor stehenden Phenylringe mit dem d_{xz} - oder d_{yz} -Orbital des Phosphors vorhanden. In den Anregungszuständen (π^*) lassen sich entsprechende Wechselwirkungen nicht feststellen.

[*] Am isoenergetischen Punkt sind die beiden Grenzformen an der Mesomerie gleich beteiligt.

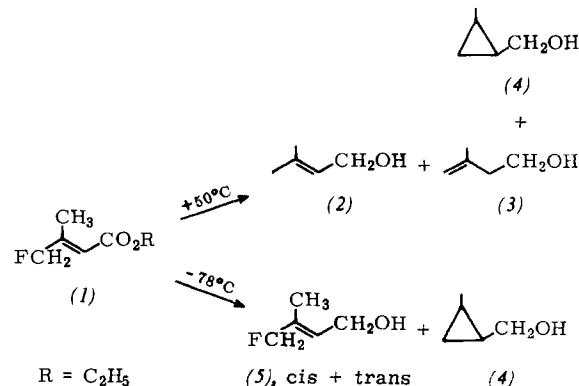
28

Fluorisoprenole

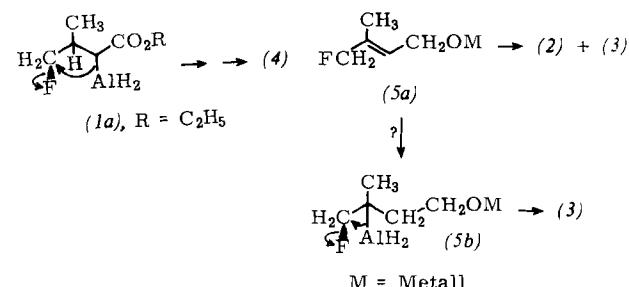
W. Grell, H. Machleidt, J. Piek und H. Schumacher, Bonn

Fluorisoprenole und ihre Pyrophosphate verdienen Interesse als Antimetaboliten der Squalen- und Steroidbiosynthese.

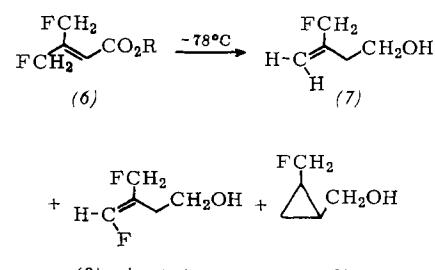
LiAlH_4 reduziert 3-Fluormethyl-crotonsäureäthylester (1) bei $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem Gemisch von $60\text{--}70\text{ \%}$ (2), $20\text{--}10\text{ \%}$ (3) und 20 \% (4), bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 86 \% cis/trans-3-Fluormethyl-2-butanol (5), zu 14 \% (4) und zu einer Spur (2).



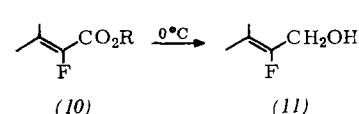
Das Cyclopropanderivat (4) wird weitgehend temperaturunabhängig über das Addukt (1a) durch $\text{S}_{\text{N}}\text{I}$ -Substitution gebildet. (2) und (3) dürften durch $\text{S}_{\text{N}}\text{I}$ - und/oder $\text{S}_{\text{N}}\text{2}$ -Reaktion aus (5a) entstehen, (3) vielleicht auch über das Addukt (5b).



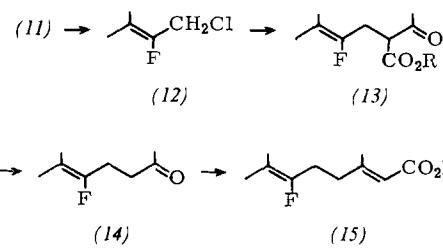
4-Fluor-3-fluormethyl-crotonsäureäthylester (6) wird von LiAlH_4 bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 3-Fluormethyl-3-butanol (7), zu wenig cis/trans- (8) und zu einer Spur (9) reduziert.



Ester mit olefinisch gebundenem Fluor (10) lassen sich ohne Fluoreliminierung reduzieren [1].

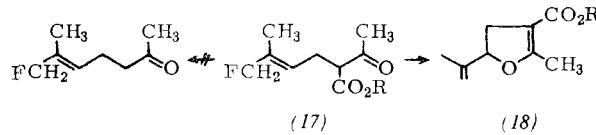


Aus (11) läßt sich in 5 Reaktionsschritten 6-Fluorgeraniol (16) gewinnen.



[1] H. Machleidt u. R. Wessendorf, Liebigs Ann. Chem. 674, 1 (1964).

Im Gegensatz zu (13) ist der Acetessigester (17) instabil. Er lagert sich unter HF-Eliminierung in das Dihydrofuranerivat (18) um.



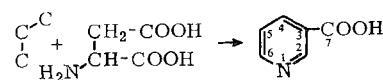
29

Untersuchungen zur Biosynthese der Nicotinsäure bei *Mycobacterium tuberculosis*

D. Groß, Halle/Saale

Nicotinsäure entsteht bei einigen Pilzen und im Säugetierorganismus als ein Produkt des Tryptophanabbaus. Dieser Abbauweg tritt aber bei den meisten Bakterien und in höheren Pflanzen nicht auf. Auch bei *Mycobacterium tuberculosis*, Stamm BCG, ist Tryptophan keine Vorstufe für Nicotinsäure. Dagegen wird ^{14}C -markierte Asparaginsäure spezifisch in das Nicotinsäuremolekül eingebaut. Nach Applikation von $[4-^{14}\text{C}]$ -Asparaginsäure befindet sich die Radioaktivität nur in der Carboxylgruppe der Nicotinsäure, während nach Verfütterung von $[\text{u}-^{14}\text{C}]$ -Asparaginsäure auch Ringkohlenstoffatome radioaktiv sind. Durch Applikation von $[\text{l}-^{14}\text{C}, 4-^{15}\text{N}]$ -Asparaginsäure ließ sich zeigen, daß die Carboxylgruppe C-1 der Asparaginsäure bei der Biosynthese der Nicotinsäure abgespalten wird und daß die C-Atome 2, 3 und 7 sowie das Stickstoffatom der Nicotinsäure aus der Asparaginsäure hervorgehen.

Nach Applikation ^{14}C -markierter C₃-Verbindungen wie $[2-^{14}\text{C}]$ -Glycerin, $[1,3-^{14}\text{C}_2]$ -Glycerin, $[1-^{14}\text{C}]$ -Glycerinaldehyd, $[1-^{14}\text{C}]$ -Glycerinsäure und $[3-^{14}\text{C}]$ -Pyruvat befindet sich die Radioaktivität im Pyridinring der Nicotinsäure. $[2-^{14}\text{C}]$ -Glycerin und $[1,3-^{14}\text{C}_2]$ -Glycerin werden bevorzugt in die C-Atome 4, 5 und 6 der Nicotinsäure eingebaut. Daraus ergibt sich bei *M. tuberculosis* folgender Biosyntheseweg der Nicotinsäure:



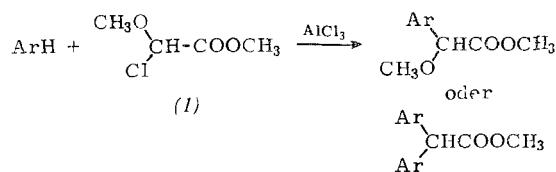
In gleicher Weise scheint der Pyridinring in höheren Pflanzen und in anderen Bakterien synthetisiert zu werden.

30

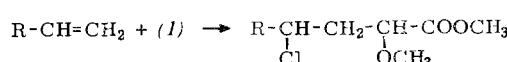
Synthesen mit Methoxychloressigsäuremethylester

H. Groß und J. Freiberg, Berlin-Adlershof

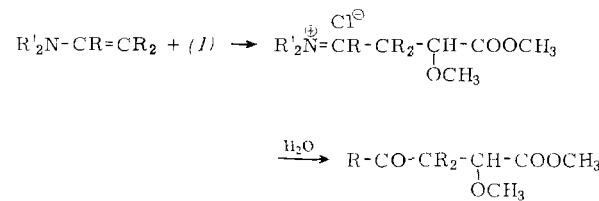
Methoxychloressigsäuremethylester (1) gibt mit aromatischen Verbindungen in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren je nach den Reaktionsbedingungen entweder α -Alkoxy-arylessigsäureester oder Diarylessigsäureester:



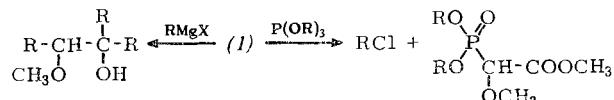
An ungesättigte Verbindungen kann (1) unter Bildung von α -Alkoxy-chlorcarbonsäureestern angelagert werden:



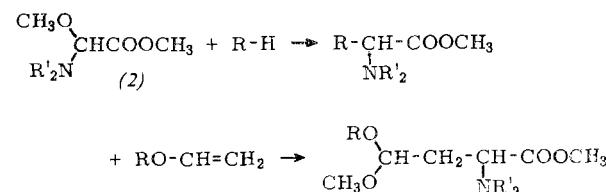
Aus Enamin und (1) erhält man nach Hydrolyse α -Alkoxy- γ -ketocarbonsäureester:



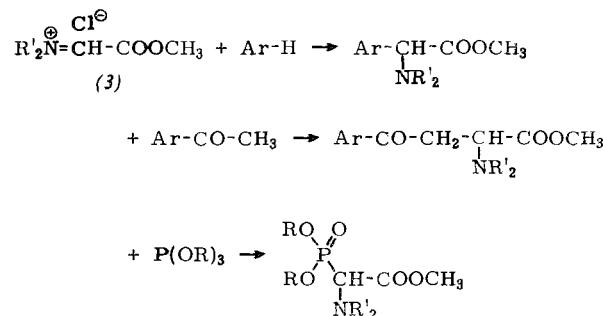
Mit überschüssigen Grignard-Verbindungen reagiert (1) zu Glykolomonomethyläthern, während Trialkylphosphit mit (1) unter Abspaltung von Alkylchlorid und Umlagerung den entsprechenden Phosphonsäureestern gibt:



Sekundäre Amine oder Diacylimide geben mit (1) ON-Acetale vom Typ (2), die mit CH-aciden Verbindungen kondensiert oder an Vinyläther addiert werden können.



Aus (2) und Acetylchlorid oder Thionylchlorid entstehen Immoniumsalze vom Typ (3), die mit Aromaten oder He-



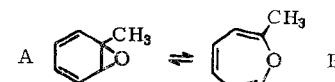
terocyclen die substituierten Glycin-Derivate, mit Ketonen Aroylalanin-Derivate geben. Aliphatische Diazoverbindungen addieren (3), während Trialkylphosphite ähnlich wie mit (1) unter Umlagerung zu Phosphonsäureestern reagieren.

31

NMR-Spektroskopische Untersuchungen zur Kinetik von Benzoloxyd-Oxepin-Gleichgewichten

H. Günther, Köln

Die Vermutung, daß substituierte Oxepine mit den isomeren Benzoloxyden im Gleichgewicht stehen, konnte jetzt [1] für das von *Vogel* und *Schubart* synthetisierte α -Methyloxepin bestätigt werden. In CF_3Br gelöst zeigt das NMR-Spektrum der



Verbindung bei ca. -110°C eine Aufspaltung des Methylensignals in ein Dublett. Man findet $\tau(\text{CH}_3^A) = 8,45$ und $\tau(\text{CH}_3^B) = 8,09$. Die Gleichgewichtskonstante K ($= \gamma_B/\gamma_A$)

[1] Zusammen mit H. Frieboe, Freiburg/Br.