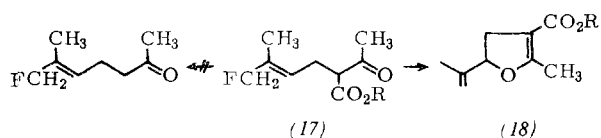


Im Gegensatz zu (13) ist der Acetessigester (17) instabil. Er lagert sich unter HF-Eliminierung in das Dihydrofuranderivat (18) um.



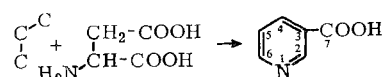
29

## 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  $^{14}\text{C}$ -markierte Asparaginsäure spezifisch in das Nicotinsäuremolekül eingebaut. Nach Applikation von  $[4\text{-}^{14}\text{C}]$ -Asparaginsäure befindet sich die Radioaktivität nur in der Carboxylgruppe der Nicotinsäure, während nach Verfütterung von  $[u\text{-}^{14}\text{C}]$ -Asparaginsäure auch Ringkohlenstoffatome radioaktiv sind. Durch Applikation von  $[1\text{-}^{14}\text{C}, 4\text{-}^{15}\text{N}]$ -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  $^{14}\text{C}$ -markierter  $\text{C}_3$ -Verbindungen wie  $[2\text{-}^{14}\text{C}]$ -Glycerin,  $[1,3\text{-}^{14}\text{C}_2]$ -Glycerin,  $[1\text{-}^{14}\text{C}]$ -Glycerinaldehyd,  $[1\text{-}^{14}\text{C}]$ -Glycerinsäure und  $[3\text{-}^{14}\text{C}]$ -Pyruvat befindet sich die Radioaktivität im Pyridinring der Nicotinsäure.  $[2\text{-}^{14}\text{C}]$ -Glycerin und  $[1,3\text{-}^{14}\text{C}_2]$ -Glycerin werden bevorzugt in die C-Atome 4, 5 und 6 der Nicotinsäure eingebaut. Daraus ergibt sich bei *M. tuberculosis* folgender Biosyntheseweg der Nicotinsäure:



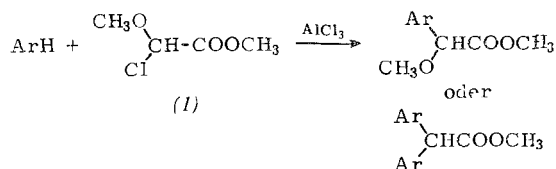
In gleicher Weise scheint der Pyridinring in höheren Pflanzen und in anderen Bakterien synthetisiert zu werden.

30

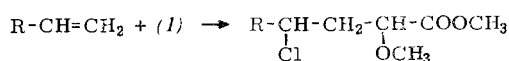
## Synthesen mit Methoxychloroessigsäuremethylester

H. Groß und J. Freiberg, Berlin-Adlershof

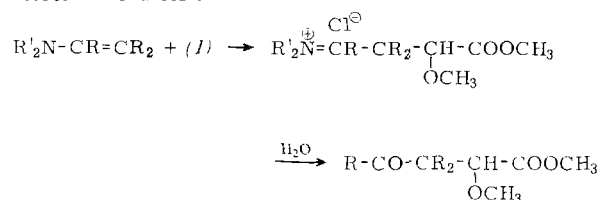
Methoxychloroessigsäuremethylester (1) gibt mit aromatischen Verbindungen in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren je nach den Reaktionsbedingungen entweder  $\alpha$ -Alkoxy-arylessigsäureester oder Diarylessigsäureester:



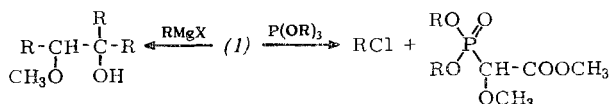
An ungesättigte Verbindungen kann (1) unter Bildung von  $\alpha$ -Alkoxy-chlorcarbonsäureestern angelagert werden:



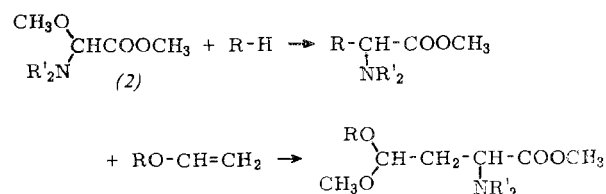
Aus Enamin und (1) erhält man nach Hydrolyse  $\alpha$ -Alkoxy- $\gamma$ -ketocarbonsäureester:



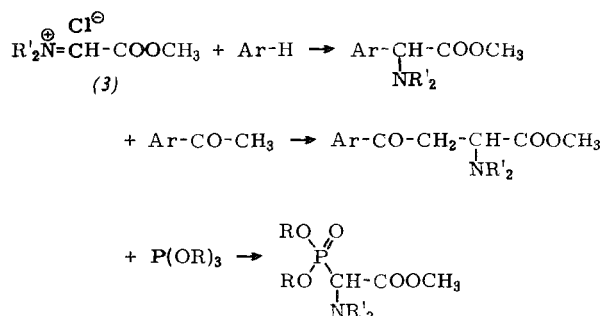
Mit überschüssigen Grignard-Verbindungen reagiert (1) zu Glykolmonomethyläthern, während Trialkylphosphit mit (1) unter Abspaltung von Alkylchlorid und Umlagerung den entsprechenden Phosphonsäureester gibt:



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-



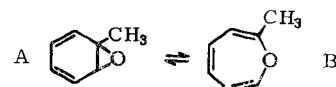
terocyclen die substituierten Glycin-Derivate, mit Ketonen Aroylalanin-Derivate geben. Aliphatische Diazoverbindungen addieren (3), während Trialkylphosphite ähnlich wie mit (1) unter Umlagerung zu Phosphonsäureestern reagieren.

31

## NMR-Spektroskopische Untersuchungen zur Kinetik von Benzoloxyl-Oxepin-Gleichgewichten

H. Günther, Köln

Die Vermutung, daß substituierte Oxepine mit den isomeren Benzoloxiden im Gleichgewicht stehen, konnte jetzt [1] für das von Vogel und Schubart synthetisierte  $\alpha$ -Methyloxepin bestätigt werden. In  $\text{CF}_3\text{Br}$  gelöst zeigt das NMR-Spektrum der



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

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