

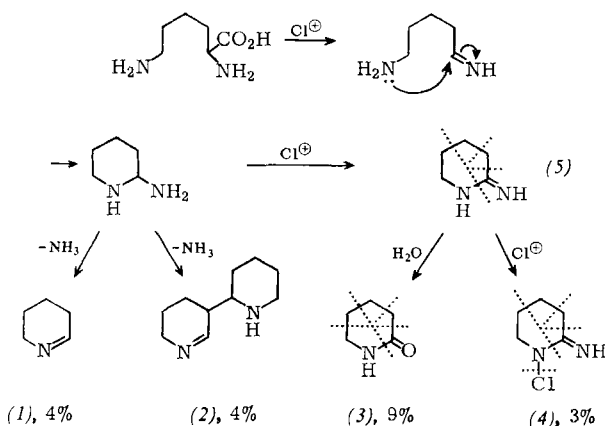
Cyclische Oxidationsprodukte des Lysins

Von Prof. Dr. B. Franck und Dipl.-Chem. D. Randau

Organisch-Chemisches Institut der Universität Kiel

Über 150 Alkaloide enthalten Piperidin- und Chinolizidin-Gruppierungen, die in der Pflanze durch oxidative Umwandlung der Aminosäure Lysin entstehen^[1]. Wir fanden jetzt, daß sich Lysin auch durch Oxidation mit NaOCl in cyclische, z.T. alkaloidartige^[2] Produkte (1)–(4) überführen läßt.

Lysin wurde mit 2 Mol alkalischen NaOCl 3 Std. bei 20 °C oxidiert. Aus dem Chloroformextrakt der Oxidationslösung ließen sich Piperidin (1) und Tetrahydroanabasin (2) mit o-Aminobenzaldehyd als Pikrate von Dihydrochinazolinium-Derivaten^[4] (Fp = 172 °C bzw. 181 °C) isolieren. α -Piperidon



(3) (Hydrochlorid: Fp = 170 °C) wurde durch Sublimation, N-Chlor-2-iminopiperidin (4) (Fp = 67 °C) durch präparative Schichtchromatographie abgetrennt. Die Ausbeuten sind auf eingesetztes Lysin bezogen; 35 % unverändertes Lysin verblieben in der Oxidationslösung. Die Verbindungen (1)–(3) konnten mit authentischen Verbindungen identifiziert werden. Das bisher unbekannte, nicht basische Produkt (4) enthält nach Benzidin-Reaktion^[5] und IR-Spektrum (684 cm^{-1}) eine NCl-Gruppe. Seine Struktur folgt aus der Elementaranalyse, dem NMR-Spektrum und der ähnlich wie bei (3) und (5) verlaufenden Fragmentierung im Massenspektrometer (die Fragmentierung ist in den Formeln (3)–(5) angedeutet). Katalytische Hydrierung ergab das bekannte^[6] Hydrochlorid (Fp = 197 °C) von (5).

Es darf angenommen werden, daß die cyclischen Oxidationsprodukte durch den Angriff von ein, zwei und drei Cl^+ -Ionen aus Lysin gebildet werden.

Eingegangen am 8. November 1965 [Z 98]

[1] K. Mothes u. H. R. Schütte, Angew. Chem. 75, 265 (1963); H. G. Boit: Ergebnisse der Alkaloidchemie bis 1960. Akademie-Verlag, Berlin 1961.

[2] N-Acylderivate des Tetrahydroanabasins (2) finden sich als Alkaloide in Ammodendron- und Adenocarpus-Arten, das Anabasin im Tabak [3].

[3] N. F. Proskurnina u. V. M. Merliss, J. allg. Chem. (russ.) 19, 1396 (1949); Chem. Abstr. 1950, 1119. – J. Ribas u. M. Diago, An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, 55, 83 (1959); Chem. Abstr. 1959, 20106. – E. Späth u. F. Keszler, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 704 (1937).

[4] C. Schöpf u. K. Otte, Chem. Ber. 89, 335 (1956).

[5] F. Reindel u. W. Hoppe, Chem. Ber. 87, 1103 (1954).

[6] T. B. Grave, J. Amer. chem. Soc. 46, 1460 (1924).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemie des Protactiniums

Das Centre National de la Recherche Scientifique veranstaltete vom 2. bis 8. Juli 1965 im Institut du Radium in Orsay bei Paris ein Colloquium, bei welchem in 39 Vorträgen über den gegenwärtigen Stand der Chemie des Protactiniums berichtet wurde.

Die Darstellung von Pa-Metall im Milligramm-Maßstab durch Reduktion von PaF_4 mit Barium- oder Calcium-Metall beschrieben J. A. C. Marples (Harwell) und B. B. Cunningham (Berkeley). Die von Zachariasen [1] gefundene tetragonal raumzentrierte Struktur ($a = 3,925 \text{ \AA}$ und $c = 3,238 \text{ \AA}$ bei 25 °C, $Z = 2$, $\rho = 15,37 \text{ g cm}^{-3}$) wurde bestätigt, bei höheren Temperaturen scheinen jedoch zwei weitere Modifikationen zu existieren. Der Schmelzpunkt von Pa-Metall wurde zu 1570 °C bestimmt, die molare magnetische Suszeptibilität bei 25 °C beträgt $270 \times 10^{-6} \text{ cgs-Einheiten}$ und ist wie die des Tantal von der Temperatur praktisch unabhängig.

Nach L. E. J. Roberts (Harwell) existieren im System Pa–O neben $\text{PaO}_{2,00}$ (Fluoritstruktur, $a = 5,509 \text{ \AA}$) und Pa_2O_5 (3 Modifikationen: bei 700–900 °C tetragonal $a = 5,429 \text{ \AA}$, $c = 5,503 \text{ \AA}$; bei 1050 °C hexagonal $a = 3,817 \text{ \AA}$, $c = 13,22 \text{ \AA}$ und oberhalb 1240 °C rhomboedrisch $a = 5,424 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,76^\circ$) vier weitere Phasen: $\text{PaO}_{2,17}$ – $\text{PaO}_{2,20}$ (kubisch flächenzentriert, $a = 5,473 \text{ \AA}$), $\text{PaO}_{2,33}$ (tetragonal, $a = 5,425 \text{ \AA}$, $c = 5,568 \text{ \AA}$), $\text{PaO}_{2,40}$ – $\text{PaO}_{2,42}$ (tetragonal, $a = 5,480 \text{ \AA}$ und $c = 5,416 \text{ \AA}$) und $\text{PaO}_{2,42}$ – $\text{PaO}_{2,44}$ (rhomboedrisch, $a = 5,449 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,65^\circ$). $\text{PaO}_{2,x}$ zeigt somit strukturelle große Ähnlich-

keit mit UO_{2+x} . PaO_2 bildet mit ThO_2 eine lückenlose Mischkristallreihe. Die Mischkristalle werden ohne Strukturänderung zu einer Fluoritphase Pa_2O_5 – ThO_2 oxidiert, die zusätzlichen Sauerstoff-Ionen werden auf Zwischengitterplätze eingelagert. Pa-Peroxyd, $\text{Pa}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, fällt nach T. Stchouzkoy (Paris) bei Zugabe von H_2O_2 zu einer Pa(V)-Lösung als amorpher, leicht zersetzlicher Niederschlag aus. Oberhalb 200 °C kann es zu einem Hydrat des Pa-Pentoxys, $\text{Pa}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, abgebaut werden.

In ihren Festkörperreaktionen verhalten sich PaO_2 und Pa_2O_5 als typische Actiniden-Oxyde, wie C. Keller (Karlsruhe) zeigen konnte. Verbindungen wie PaGeO_4 , PaSiO_4 , $\text{Pa}_{0,25}\text{TaO}_3$ und BaPaO_3 entsprechen weitgehend den analogen ternären Oxyden des vierwertigen Thoriums, Urans und der Transurane. Mit den Sesquioxiden der Actiniden und Lanthaniden reagiert Pa_2O_5 zu Doppeloxiden $(\text{M}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_2$ mit Fluoritstruktur und statistischer Verteilung der Schwermetallatome. Diese Doppeloxys nehmen wie die Actiniden-oxyde selbst überschüssiges M_2O_3 oder Pa_2O_5 in fester Lösung auf. Im System Alkalioxyd/ Pa_2O_5 wurden von C. Keller und A. J. Smith (Sheffield) Verbindungen des Typs MPaO_3 ($\text{M} = \text{Li}–\text{Cs}$), M_3PaO_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) und Li_7PaO_6 erhalten, auf der Pa_2O_5 -reichen Seite liegen bei Pa:Na(Li) = 2:1 bis 4:1 Fluoritphasen mit noch unbekannter Phasenbreite vor. Einzig in ternären Oxyden wie $\text{Ba}(\text{Ba}_{0,55}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_{2,75}$ ($a = 8,932 \text{ \AA}$) und $\text{Ba}(\text{M}_{0,5}, \text{Pa}_{0,5})\text{O}_3$ ($a = 8,885 \text{ \AA}$ für $\text{M} = \text{La}$) mit geordneter Perowskitstruktur ist eine kristallchemische Verwandtschaft des Pa(V) zu den Elementen Niob und Tantal erkennbar.

[1] P. A. Sellers, S. M. Fried, R. E. Elson u. W. H. Zachariasen, J. Amer. chem. Soc. 76, 5935 (1954).