

Es darf angenommen werden, daß analoge Umwandlungen auch in der Natur stattfinden und daß Verbindungen vom Germacrantyp Prekursore der Santanolide, Guajanolide und vielleicht auch des Elementyps sein können. Der Elementyp weist eine unregelmäßige Verkettung der Isoprenreste auf, deren Bildung anders schwer zu erklären ist.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 31. Oktober 1966]

[VB 30]

Für die sehr rasche Osazonbildung von (4) in wasserfreiem Medium ohne Zusatz von Phenylhydrazin wird daher folgender Ablauf angenommen: (5) \rightarrow (6) und Reaktion von (6) mit dem bei der Reaktion (4) \rightarrow (9) freigesetzten Phenylhydrazin.

α,β -Ungesättigte Azoverbindungen vom Typ (9) entstehen sehr wahrscheinlich intermediär auch bei der Osazonbildung von Aldosen. Mannosephenylhydrazone reagiert zumindest in Pyridin/Acetanhydrid ca. 10-mal rascher als Glucosephenylhydrazone zur Azoverbindung, wie mit markiertem Material festgestellt wurde. Dies kann den großen Unterschied in der Osazonbildung der epimeren Aldosen erklären.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 8. Juli 1966 in Tübingen]

[VB 11]

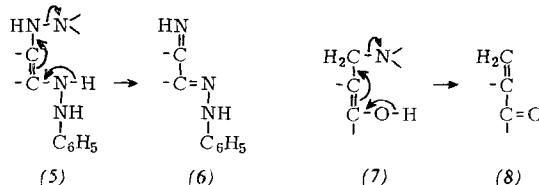
Neuere mechanistische Untersuchungen auf dem Gebiet der Kohlenhydrate

Von H. Simon^[*]

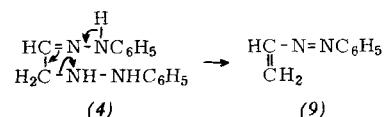
Im Zusammenhang mit der Amadori-Umlagerung^[1] und der Hydrolyse von N-Glykosiden^[2] wurde die Transglykosidierung durch Messung der Austauschgeschwindigkeit eines N-Glucosids mit freiem Amin untersucht. Das freie Amin war radioaktiv markiert und chemisch dem im Glucosid gebundenen gleich.

Die Reaktion von p-Nitranilin-, (1), p-Toluidin-, (2) und Piperidin-D-glucosid (3) mit den entsprechenden Aminen verläuft nach der 2. Ordnung. Die Geschwindigkeit zeigt die gleiche starke Abhängigkeit vom pH-Wert wie die Hydrolyse. Das Maximum liegt für (1) in stark saurem Gebiet, für (2) bei pH = 1,5 und für (3) bei pH = 5,0. Es lassen sich daher die für die Hydrolyse gezogenen mechanistischen Schlüsse folgerungen übernehmen^[2].

Am Glykolaldehyd und sechs Derivaten, insbesondere am Phenylhydrazino-acetaldehydphenylhydrazone (4), dem Typ eines bisher nicht untersuchten, aber postulierten Zwischenprodukts der Osazonbildung, wurden kinetische und Traceruntersuchungen angestellt. (4) läßt sich mit Jod, 2,6-Dichlorphenolindophenol, Sauerstoff und Fe^{3+} -Ionen nicht zum Osazon dehydrieren. Deshalb ist es sehr unwahrscheinlich, daß Phenylhydrazin dies in einer intermolekularen Reaktion vermögt. Kinetische Versuche sprechen ebenfalls eindeutig dagegen. Das bei der Osazonbildung entstehende Amin spielt keine entscheidende Rolle bei dieser Reaktion. Es entsteht bei einer Azaallyl-Eliminierung (5) \rightarrow (6), die ihre Parallelie in der leichten Aminabspaltung aus Derivaten von 3-Amino-1-propenol (7) \rightarrow (8) hat^[3]. Eine entsprechende Anilinabspaltung erleidet Glykolaldehyd-phenylhydrazone, wenn es unter Osazonbildungsbedingungen umgesetzt wird.



(4) erleidet neben dem Zerfall (5) \rightarrow (6) eine Eliminierung von Phenylhydrazin.



[*] Prof. Dr. H. Simon

Chemisches Institut der Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau der Technischen Hochschule München
8050 Weihenstephan b. Freising

[1] D. Palm u. H. Simon, Z. Naturforsch. 18b, 419 (1963); 20b, 32 (1965).

[2] H. Simon u. D. Palm, Chem. Ber. 98, 433 (1965).

[3] H. Simon u. G. Heubach, Chem. Ber. 98, 3703 (1965).

Substituenten-Effekte in siliciumorganischen Verbindungen

Von G. Schott^[*]

Nach einem Überblick über die wichtigsten Kategorien von Substituenten-Konstanten (z.B. σ^H (Hammett), σ^* (Taft), σ' (Roberts), σ^0 (Taft)) und einer Diskussion deren gegenseitiger Beziehung, wird untersucht, ob sich diese σ -Parameter auch bei Anwendung auf Verbindungen bewähren, in denen ein durch eine reaktive Gruppe substituiertes Si-Atom Reaktionszentrum ist. Untersucht wurde diese Frage an Testreaktionen (z.B. a) bis c), die teils nucleophilen, teils elektrophilen Charakter haben und von unterschiedlicher Reaktionsordnung sind, so daß die an ca. 80 siliciumorganischen Verbindungen gewonnenen Ergebnisse verallgemeinert werden dürfen.

- $\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}' + \text{ROH} \rightarrow \text{R}_3\text{Si}-\text{OR} + \text{R}'-\text{CO}-\text{OH}$
- $\text{R}_3\text{Si}-\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{R}_3\text{Si}-\text{Br} + \text{HBr}$
- $\text{R}_3\text{Si}-\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R}_3\text{Si}-\text{OH} + \text{H}_2$

Als Gesamtergebnis ist festzustellen, daß sich

- bei substituierten Alkyl-Si-Verbindungen die σ^* -Konstanten (Taft) gut bestätigen lassen; Abweichungen wurden festgestellt, wenn der Substituent über eine δ^{H} -Resonanz mit dem Si-Atom in Wechselwirkung treten kann,
- bei substituierten Phenyl-Si-Verbindungen nicht die σ^H (Hammett)-Werte, sondern ausschließlich die σ^0 -Konstanten nach Taft bewähren.

Aus diesen Ergebnissen gezogene Folgerungen über den Bindungszustand am Si-Atom stimmen mit den Ergebnissen spektroskopischer Untersuchungen überein.

[Chemisches Staatsinstitut der Universität Hamburg, am 11. November 1966]

[VB 37]

[*] Prof. Dr. G. Schott

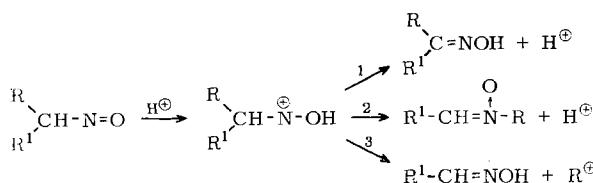
Institut für Anorganische Chemie der Universität
X 25 Rostock
Buchbinderstraße 9

Säurekatalysierte Reaktionen aliphatischer Nitrosoverbindungen

Von W. Pritzkow^[*]

Monomere Nitrosoverbindungen könnten mit starken Säuren unter prototroper Umlagerung (Weg 1), unter nucleophiler 1,2-Umlagerung eines organischen Restes (Weg 2), oder unter Fragmentierung (Weg 3) reagieren.

- [*] Prof. Dr. W. Pritzkow
X 422 Leuna/Kreis Merseburg



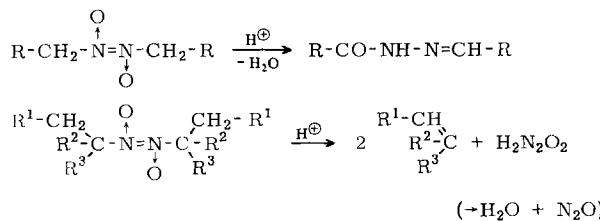
Eine Reaktion über Weg 1 lässt sich sehr leicht verwirklichen; es handelt sich um die normale Reaktion sekundärer Nitrosoverbindungen mit Säuren. Weg 3 wird beschriften, wenn R^{\oplus} ein relativ stabiles Carbeniumion ist, z.B.:



In diesen Fällen läuft die Fragmentierung oft der prototropen Umlagerung den Rang ab.

Für Weg 2, die nucleophile 1,2-Umlagerung zu Nitronen, konnte bisher noch kein Beispiel gefunden werden.

Neben den oben formulierten Reaktionen findet bei dimeren Nitrosoverbindungen mit primär gebundener Nitrosogruppe eine disproportionierende Umlagerung, bei solchen mit teriär gebundener Nitrosogruppe eine Eliminierung statt:



[GDCh-Ortsverband Marl-Hüls, am 2. November 1966]
[VB 29]

RUNDSCHAU

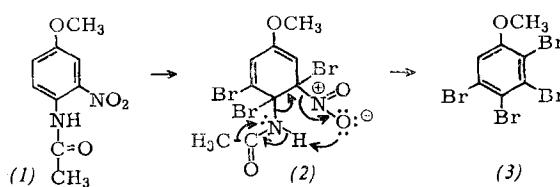
5'-Hydroxyl-polynukleotid-Kinase haben A. Novogrodsky und Mitarbeiter charakterisiert und aus phageninfizierten (T1 und T5) *Escherichia coli* angereichert. Das Enzym katalysiert die Phosphorylierung von freien 5'-Hydroxygruppen von Polynukleotiden oder 3'-Mononukleotiden. Nucleoside oder in 2'-Stellung substituierte Nucleoside werden nicht phosphoryliert. Phosphatdonatoren sind ATP, GTP, UTP und CTP. Folgende Beobachtungen führten zur Charakterisierung des Enzyms: 1. Micrococce-Nuclease, eine Endonuclease, die Bruchstücke mit freier 5'-Hydroxygruppe aus DNS und RNS produziert, vergrößert die Phosphataktzeptoraktivität von DNS und RNS. 2. Durch alkalische Phosphatase und Phosphomonoesterase wird aus Polynukleotiden, die mittels der Kinase durch ^{32}P -Phosphat in 5'-Stellung markiert sind, ^{32}P -Phosphat abgespalten. 3. Polyriboadenylylat und Polyribocytidylat, wie unter 2 markiert, liefern beim alkalischen Abbau markiertes 2'(3')-5'-Adenosindiphosphat bzw. 2'(3')-5'-Cytidinphosphat. 4. Auch während des Abbaus eines Polynukleotids vom 3'-Ende her (durch Schlangengift-Phosphodiesterase) wird ^{32}P -Phosphat durch die Kinase am 5'-Ende eingebaut. Die Kinase wurde auch in Rattenleber-Zellkernen nachgewiesen, nicht aber in nichtinfizierten *E. coli*. / J. biol. Chemistry 241, 2923, 2933 (1966) / -Hö. [Rd 569]

Die Desensibilisierung der Fructose-1,6-diphosphatase durch chemische Modifikation gelang O. M. Rosen und S. M. Rosen. Das Enzym katalysiert die Dephosphorylierung von Fructose-1,6-diphosphat zu Fructose-6-phosphat. Es wird reversibel und nichtkompetitiv durch AMP gehemmt, während das die umgekehrte Reaktion katalysierende Enzym Phosphofructokinase durch AMP aktiviert wird. Die Hemmung durch AMP wird verhindert (Desensibilisierung), wenn das Enzym in Gegenwart von Fructose-1,6-diphosphat mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol behandelt wird. Dabei tritt kein Aktivitätsverlust ein. Die Desensibilisierung ist irreversibel. Das Enzym wird irreversibel deaktiviert, wenn es in Abwesenheit von Fructose-1,6-diphosphat mit dem Fluordinitrobenzol behandelt wird. Nach Totalhydrolyse des mit Fluordinitrobenzol behandelten Enzyms wurden *o*-Dinitrophenyl-tyrosin und ϵ -Dinitrophenyl-lysin in gleichen Mengen gefunden. Eine reversible Desensibilisierung ist mit *p*-Chlorquecksilber-benzoat oder Harnstoff möglich. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 55, 1156 (1966) / -Hö. [Rd 577]

Für die Wechselwirkung zwischen Aminoacyl-tRNS und Transferase I konnten F. Ibuki, E. Gasior und K. Moldav Beweise bringen. Für die Übertragung von Aminosäuren aus Aminoacyl-tRNS auf Peptide sind außer Ribosomen und

mRNS Guanosintriphosphat, Thiol und die Aminoacyltransferasen I und II nötig. Die sehr labile Transferase I ist im Reaktionsansatz relativ stabil. Die Stabilisierung konnte allein auf die Wechselwirkung mit Aminoacyl-tRNS zurückgeführt werden, deren Einfluß durch Abspaltung der Aminosäure verloren geht. Eine Spezifität gegenüber den tRNS-Spezies ist nicht nachzuweisen. Umgekehrt schützt die Transferase I die Aminoacyl-tRNS vor Hydrolyse. Es scheint, als ob ein Komplex Transferasel-Aminoacyl-tRNS gebildet wird, in dem sich die Komponenten gegenseitig stabilisieren. / J. biol. Chemistry 241, 2188 (1966) / -Hö. [Rd 578]

Die gleichzeitige Verdrängung einer Acetamido- und einer Nitrogruppe während der Bromierung von 4-Acetamido-3-nitroanisol (1) beobachteten C. R. Harrison und J. F. W. McOmie, während 4-Amino-3-nitroanisol normal zu 4-Amino-3-brom-5-nitroanisol bromiert wird. Aus (1) erhält man dabei in Eisessig in Anwesenheit einer Spur Pyridin zu 57% das bisher unbekannte 2,3,4,5-Tetrabromanisol (3) ($\text{Fp} = 140\text{--}141^{\circ}\text{C}$). Der folgende Reaktionsmechanismus deutet ebenfalls eine Reihe früher ungeklärter Tatsachen, z.B. daß bei der Bromierung von Aniliden mit HBr/HNO_3 die



Acetamidogruppe durch Brom substituiert wird: Zunächst wird (1) in 5-Stellung bromiert, anschließend wird ein Molekül Brom zu (2) addiert. (2) eliminiert nun gleichzeitig HNO_2 und Methylisocyanat und wird schließlich nochmals bromiert (zu (3)). / J. chem. Soc. (London) C 1966, 997 / -Bu. [Rd 545]

Als Alternative zur Sandmeyer-Reaktion schlagen J. I. G. Cadogan, D. A. Roy und D. M. Smith für die Darstellung aromatischer Bromverbindungen die Diazotierung aromatischer Amine mit Amylnitrit in Bromoform bei 100°C vor. Chlorverbindungen liefert das Verfahren in schlechteren Ausbeuten, da Chlor-Atome schwerer radikalisch abgespalten werden. Beispiele: *p*-Bromanilin \rightarrow 69% *p*-Dibrombenzol, *o*-Aminobenzoësäuremethylester \rightarrow 71% *o*-Brombenzoësäuremethylester. / J. chem. Soc. (London) C 1966, 1250 / -Bu. [Rd 546]