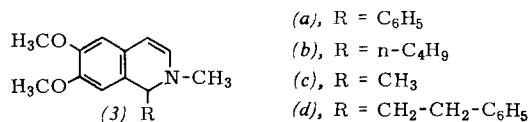
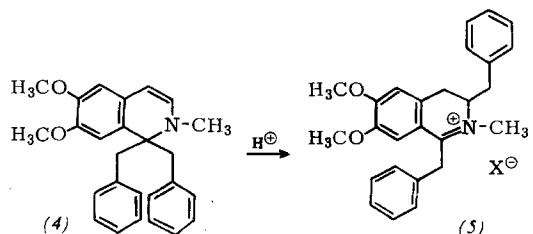


1-Phenyl-1,2-dihydroisoquinoline (3a)–(3d) disproportionieren dagegen mit verdünnten Säuren in die 1-substituierten Isochinoliniumsalze und die entsprechenden Tetrahydroisoquinoline.



Das 1,1-Dibenzyl-2-methyl-1,2-dihydroisoquinolin (4) ergibt bei Säurebehandlung das 1,3-Dibenzyl-2-methyl-3,4-dihydroisoquinolinium-Salz (5); 1,1-Diäthyl-6,7-dimethoxy-2-methyl-1,2-dihydroisoquinolin erleidet Dimerisierung.

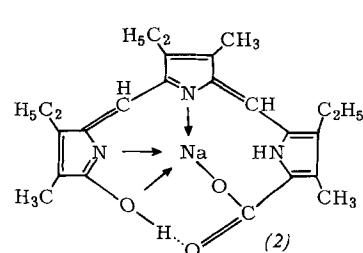
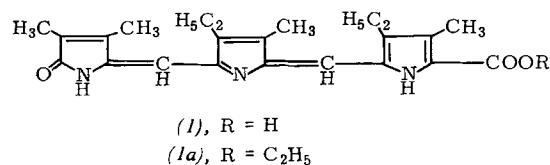


Zur Klärung des Umlagerungsmechanismus (1) → (2) wurde ein Gemisch von (1) und der entsprechenden Tetraäthoxy-Verbindung umgesetzt. Dabei entstehen nicht zwei, sondern vier (durch Synthese gesicherte) Umlagerungsprodukte, ein Beweis, daß die Umlagerung intermolekular abläuft.

#### Metallkomplexe von Oxotripyren- $\alpha$ -carbonsäure-Derivaten

H. Plieninger, B. Kanellakopulos und K. Stumpf, Heidelberg und Karlsruhe

Die tief rotviolette Säure (1), in Chloroform gelöst, geht beim Schütteln mit verdünnten Alkalilaugen nicht in die wässrige Phase; diese bleibt klar, während sich die Chloroformschicht violett verfärbt. Dampft man die Chloroformlösung bei Gegenwart von Methanol ein, so erhält man Na-, K-, Rb-, Cs- und sogar Ammoniumsalze in feinen Nadeln. Die kristallisierten Salze sind in Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln kaum löslich, in Wasser absolut unlöslich. Die Analyse des Na-Salzes spricht für einen 1:1-Komplex, dem wir auf Grund seiner merkwürdigen Eigenschaften die Struktur (2) mit koordinativ vierbindigem Na zuordnen.



Auf gleiche Weise wurden die Ca-, Sr- und Ba-Salze dargestellt, in denen ein zweiwertiges Metallion mit zwei Oxotripyren- $\alpha$ -carbonsäure-Molekülen gebunden ist. Messungen mit radioisotopen-markierten wässrigen Na-, Ca-, Ba- und Sr-hydroxid-Lösungen an stöchiometrischen Mengen Oxotripyren- $\alpha$ -carbonsäure in Chloroform zeigten, daß die Erdalkalimetall-Ionen vollständig, die Alkalimetall-Ionen nur zum Teil in die organische Phase übergehen.

Die UV-Absorptionsbanden der Salze unterscheiden sich in der Lage nur unwesentlich von der der freien Säure. Die IR-Carbonylabsorption liegt beim Ester (1a), bei der Säure (1) und bei den Salzen bei 1720 cm<sup>-1</sup>; das Fehlen der Carboxylat-Absorption bei den „Salzen“ spricht ebenso wie das chemische Verhalten für ein undissoziertes Chelat.

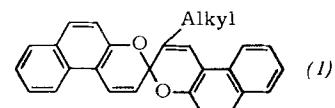
Mit Cu-, Co-, Cd-, Ni- und Mn- und besonders Zn-Ionen, gibt die Oxotripyren- $\alpha$ -carbonsäure unter Farbumschlag nach blau komplexe Salze, deren UV- und IR-Spektren sich von denen der Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze grundsätzlich unterscheiden. Der in Lösung blaue Zink-Komplex des Oxotripyren- $\alpha$ -carbonsäure-äthylesters (1a) enthält die Komponenten im Verhältnis 1:1 und fluoresziert stark rot. Die Säure (1) eignet sich zum Zn-Nachweis in  $\mu$ g-Mengen; inwieweit andere Metalle stören, ist noch nicht untersucht.

#### Zur Isomerie von Spiranen

C. Schiele, Ulm

Bei asymmetrisch substituierten Spiropyranen sollten dem Dreidingmodell zufolge vier Stereoisomere erhalten werden können,

Untersuchungen an 3-substituierten Spirobi(2H-benzopyranen) und 2-substituierten Spirobi(3H-naphtho[2,1-b]pyranen) wie (1) führten in Übereinstimmung mit der Vorhersage zur



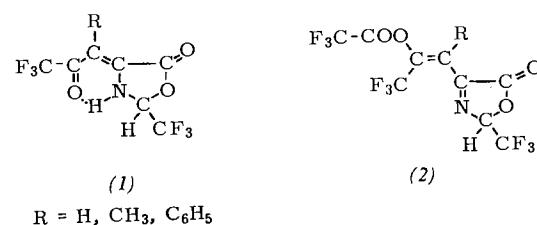
Isolierung derartiger bisher nicht bekannter Stereoisomerer durch fraktionierende Kristallisation<sup>[7]</sup> (Nachweis durch IR-Spektrum)<sup>[8]</sup>.

#### Heterocyclen durch Umsetzung von Aminosäuren mit Trifluoressigsäureanhydrid

W. Steglich und V. Austel, München

Bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Aminosäuren mit überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid können je nach Reaktionsbedingungen und Art der Aminosäure verschiedene Verbindungstypen entstehen.

Aus Alanin,  $\alpha$ -Aminobuttersäure und Phenylalanin bilden sich substituierte 2-Trifluormethyl-4-trifluoracetyl-methylen-1,3-oxazolidin-5-one (1) und Enol-trifluoracetate (2). Alanin liefert bei längerem Erhitzen mit Trifluoressigsäureanhydrid

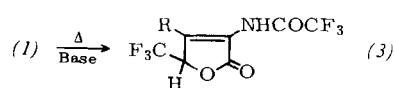


[7] C. Schiele et al., Z. Naturforsch. 21b, 292 (1966).

[8] G. Arnold, Z. Naturforsch. 21b, 291 (1966).

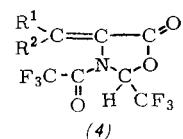
außerdem das doppelt trifluoracetylierte Oxazolidinon (1) mit R = COCF<sub>3</sub>. Die stereochemische Anordnung an der C=C-Doppelbindung von (2) ist noch unbekannt.

Die 1,3-Oxazolidinone (1) lagern sich beim Erwärmen mit schwachen Basen in 2,5-Dihydrofuran-2-one (3) um. 2,5-Di-



hydrofuran-2-one (3), R = H oder  $\text{COCF}_3$ , können auch direkt aus Alanin und Trifluoressigsäureanhydrid dargestellt werden. Besonders leicht bilden sich die Dihydrofuranone (3) mit R =  $\text{COOR}'$  aus Asparaginsäure- $\beta$ -estern<sup>[9]</sup>. Aus Norvalin entsteht neben (2), R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , in geringer Menge 4-Äthyl-2,5-bis(trifluormethyl)-3-trifluoracetylaminofuran.

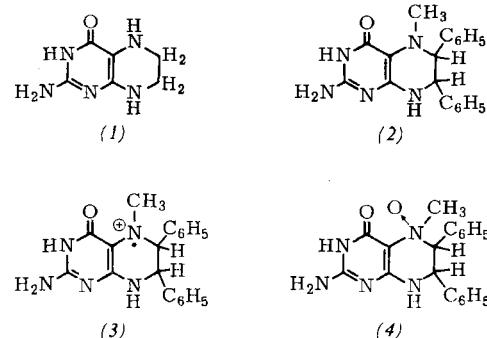
Aminosäuren, die in  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung verzweigt sind, wie Valin, Isoleucin oder Leucin, reagieren mit überschüssigem Trifluoroessigsäureanhydrid zu *N*-trifluoracetylierten 2-Tri-fluormethyl-4-alkylen-1,3-oxazolidin-5-onen (4).



## Die Phenyl-Hydroxylierung mit Tetrahydropterin als Aktivator. —

MAGNETIC ENZYME

Eine wäßrige Lösung von Tetrahydropterin (1) ( $\text{pH} = 6,9$ ) wird von Luftsauerstoff leicht oxidiert. Wenn man dieser Lösung Äthyldiamin-tetraessigsäure oder Pyrophosphat sowie Fe-Ionen und Phenylalanin zugibt, vollzieht sich die Oxidation derart, daß sich ein Sauerstoffatom am Phenylalanin-Molekül addiert und darauf eine Mischung von *o*-, *m*- und *p*-Tyrosin (2:1:1) gebildet wird.



[9] H. Tanner, Dissertation, Technische Hochschule München, 1963.

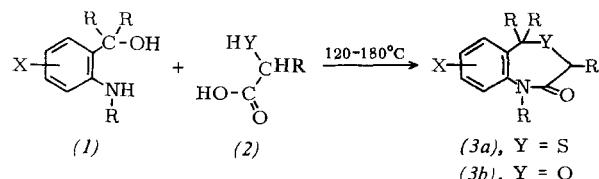
Wenn man in der Lösung anstatt Tetrahydropterin (1) 5-Methyl-6,7-diphenyl-tetrahydropterin (2) mit  $\text{Fe}^{3+}$  verwendet, beobachtet man zunächst die Bildung eines unbeständigen Komplexes<sup>1\*1</sup>, und nach ca. zwei Std. fällt ein Additionsprodukt aus, für das die Struktur (4) vorgeschlagen wird. Man nimmt an, daß bei der Komplexbildung ein Elektron von (2) auf  $\text{Fe}^{3+}$  übergeht, ein Radikalaktion (3)<sup>1\*2</sup> entsteht und dieses Radikal ein von komplexiertem  $\text{Fe}^{2+}$  aktiviertes Sauerstoffatom addiert.

Auf Grund dieser Ergebnisse wird eine neue Theorie der chemischen und enzymatischen Hydroxylierung entwickelt, die auf der Bildung von (1)-Radikalkation, (1)-N-Oxid, die Umlagerung zu (1)-Hydroxylamin und anschließende Bildung von (1)- sowie HO-Radikalen basiert. Diese Theorie sieht von dem sogenannten „gemischten Oxidationsmechanismus“ ab. Die ganze Reaktion vollzieht sich möglicherweise in einem Komplex, bestehend aus EDTA oder Pyrophosphat,  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$ , Sauerstoff und Phenylalanin, in welchem Elektronenübertragungen und -verschiebungen eine zentrale Rolle einnehmen. Ersetzt man in diesem Komplex das EDTA oder Pyrophosphat durch ein Apoenzym, so ergibt sich eine enzymatische Reaktion, in der Asymmetrie und Stereochemie einen Einfluß auf den spezifischen Verlauf der Hydroxylierung ausüben können.

## Eine einfache 2,3,4,7-Tetrahydro-benzo-1,4-thiazepin-3-on-Synthese

K. H. Weber und K. H. Hauptmann, Ingelheim (Rhein)

Auf der Suche nach psychotrop wirksamen Benzazepinen wurde eine überraschend einfache Einstufensynthese für 2,3,4,7-Tetrahydro-benzo-1,4-thiazepin-3-one (*3a*) und oxa-zeplin-3-one (*3b*) gefunden. Die Verbindungen werden durch Verschmelzen von 2-Alkylamino-, 2-Arylamino- und 2-Hetero-arylaminophenylcarbinolen (*1*) mit  $\alpha$ -Mercapto- oder  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren (*2*) in bis zu 98-proz. Ausbeute erhalten.



Da Benzylalkohol und 2-Nitrobenzylalkohol unter obigen Bedingungen nicht mit der SH-Gruppe der  $\alpha$ -Mercapto-carbonsäuren reagieren, wird für den Mechanismus eine salzartige Zwischenverbindung diskutiert. Die Ausbeuten sind stark von der Basizität der Aminogruppe und der Austauschbarkeit der Hydroxygruppe der Carbinole abhängig;  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren reagieren erwartungsgemäß schlechter. [VB 32]

[\*] Die Existenz dieser Radikalkationen wurde kürzlich von P. Hemmerich, Universität Basel, durch ESR-Messungen an (2) bewiesen.

## RUNDSCHAU

Die Kristallstruktur des Dimethylzinnidfluorids als Beispiel für eine oktaedrische Koordination des Zinns beschreiben *E. O. Schlemp* und *W. C. Hamilton*,  $(\text{CH}_3)_2\text{SnF}_2$  bildet tetragonale Kristalle, Raumgruppe  $I4/mmm$ ,  $a = 4,24$ ,  $c = 14,16 \text{ \AA}$  (zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle). Die Struktur besteht aus einem unendlich zweidimensionalen Netz von Zinnatomen und Brücken-Fluoratomen mit den Methylgruppen über und unter der Ebene. Die interatomaren Abstände betragen:  $\text{Sn}-\text{C}(2,08 \pm 0,01 \text{ \AA})$  und  $\text{Sn}-\text{F}(2,12 \pm 0,01 \text{ \AA})$ . Die Kristallstruktur ähnelt der des  $\text{SnF}_4$ . / Inorg. Chem. 5, 995 (1966) / -Sch. [Rd 602]

[Rd 602]

Eine Spezifitätsänderung des Chymotrypsins erreichten H. Weiner, W. Batt und D. E. Koshland durch chemische Modifikation des Enzyms. Chymotrypsin enthält zwei Methioninreste, der eine drei (Met 3), der andere 15 Aminosäuren vom Serin entfernt (Met 15), das die reaktive Gruppe im aktiven Zentrum ist. Met 3 liegt auf der Oberfläche, Met 15 im Innern des Proteinmoleküls; beide sind nicht essentiell für die enzymatische Aktivität. Met 3 kann mit  $H_2O_2$  bei pH = 3 ohne Zusätze, Met 15 nur in Gegenwart von 8 M Harnstoff zum Sulfoxid oxidiert werden. Mono- (M) und Disulfoxidenzym (D) unterscheiden sich u.a. in folgenden Punk-